



(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

(17) **Offenlegungsschrift**
DE 196 52 524 A 1

(21) Aktenzeichen: 196 52 524.1
(22) Anmeldetag: 17. 12. 96
(23) Offenlegungstag: 18. 6. 98

(51) Int. Cl. 6:
C 08 G 77/388

C 08 G 77/26
D 06 M 15/643
C 08 L 83/08
C 07 F 7/18
// B01F 17/16, 17/42,
17/54, 17/34, 17/56

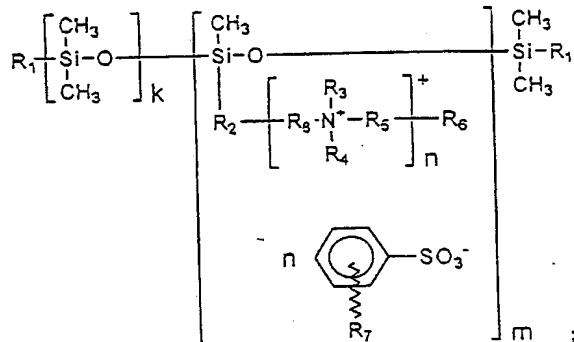
(71) Anmelder:
Rudolf GmbH & Co KG Chemische Fabrik, 82538
Geretsried, DE

(74) Vertreter:
Zumstein & Klingseisen, 80331 München

(72) Erfinder:
Meßner, Michael, 83646 Wackersberg, DE; Güntner,
Christine, 83052 Bruckmühl, DE; Sandner,
Bernhard, 82538 Geretsried, DE

(56) Entgegenhaltungen:
DE 40 04 946
US 51 64 522
EP 6 92 567
EP 4 41 530
EP 3 58 652
EP 3 42 830
EP 1 38 192
WO 94 29 325
WO 94 14 877

- (54) Quarternäre Ammoniumgruppen tragende Organopolysiloxane, deren Herstellung und Verwendung in
wässrigen Systemen
- (55) Beschrieben werden Emulsionen, gekennzeichnet
durch einen Gehalt an einem quarternären Ammonium-
gruppen tragenden Organopolysiloxan des Typs



deren Herstellungsverfahren sowie deren Verwendung.

DE 196 52 524 A 1

BEST AVAILABLE COPY

DE 196 52 524 A 1

DE 196 52 524 A 1

Beschreibung

Aminogruppen enthaltende Organopolysiloxane werden schon seit längerer Zeit als Textilausrüstungsmittel eingesetzt. Bei den damit behandelten Textilien werden gute Weichgriffeffekte erreicht. Bevorzugt verwendet werden Organopolysiloxane mit der aminofunktionellen Gruppe



Dies ist beispielsweise in der US-A 4 098 701 beschrieben. Die genannte aminofunktionelle Gruppe bewirkt jedoch 10 insbesondere auf weißen Textilsubstraten eine starke, durch die thermische Behandlung während des Veredelungsprozesses verursachte Vergilbung. Ferner sind modifizierte Aminogruppen enthaltende Organopolysiloxane bekannt, die diesem Problem begegnen sollen. Beispielsweise sind in der EP-A 0 692 567 Organopolysiloxane mit Seitenketten ohne primäre Aminogruppen vorgeschlagen. Weiterhin wird in EP-A 0 441 530 der Ersatz der Aminoethylaminopropylgruppe durch die N-Methyl-piperazinogruppe bzw. in der EP-A 0 342 830 die Umsetzung von aminoethylaminopropylgruppenhaltigen Organopolysiloxanen mit Butyrolacton empfohlen.

15 Die genannten Organopolysiloxane müssen vor ihrer Verwendung in der Textilausrüstung mit erheblichem Aufwand in die Form einer wässrigen Emulsion überführt werden. Dies kann durch verschiedene bekannte Verfahren geschehen, z. B. wie in EP-A 0 358 652 beschrieben, durch Erhitzen einer Mischung von mit Säure neutralisiertem aminogruppenhaltigem Organopolysiloxan, Wasser und Emulgator oder gemäß WO 94/14877 auch mit anderen Organopolysiloxanen. 20 Gemäß dem in EP-A 0 138 192 beschriebenen Verfahren erreicht man dieses Ziel durch Scheremulgierung in konzentrierter, wenig Wasser enthaltender Form, indem man von den Grundstoffen aminogruppenhaltiges Organopolysiloxan in neutralisierter Form, Emulgator und Wasser ausgeht. Wie aus EP-A 0 441 530 hervorgeht, steigen die Viskositäten der in der Ölform ohnehin stark viskosen, aminogruppenhaltigen Organopolysiloxane durch die Modifikationen an der Aminogruppe nochmals erheblich an. Dies führt zu Schwierigkeiten bei der Emulgierung dieser Organopolysiloxanöle, da die 25 erhöhte Viskosität die mechanische Durchdringbarkeit und Homogenisierung beeinträchtigt. Diese schwer zu handhabenden Viskositäten sind auch eines der größten Hindernisse für die Verwendung von quaternären Ammoniumgruppentragenden Organopolysiloxanen, da die bei der Reaktion von aminofunktionellen Organopolysiloxanen mit klassischen Alkylierungsmitteln, wie z. B. Dimethylsulfat, Methylchlorid oder Methyliodid entstehenden hochviskosen Organopolysiloxane nicht mehr so zuverlässig mischbar sind, daß eine vollständige Reaktion der bekanntermaßen sehr giftigen, mutagen wirkenden und krebserregenden Alkylierungsmittel sichergestellt werden kann. Auf diese Art erzeugte Organopolysiloxane sind somit ein Gefahrenpotential für Mensch und Umwelt und haben sich auch aus diesem Grund trotz ihrer positiven Eigenschaften in der Textilausrüstung nicht durchsetzen können.

Nahezu alle während der Ausrüstung von textilen Substraten, insbesondere bei der Veredelung von cellullosischen Materialien vorgenommenen Behandlungsschritte, wie z. B. das Mercerisieren, Bleichen und Färben, werden im stark alkalischen Milieu durchgeführt. Durch ungenügend sorgfältig durchgeführte Waschprozesse können Restmengen von Alkalien auf dem Substrat verbleiben und während der nachfolgenden Veredelungsschritte in die Behandlungsbäder eingeschleppt werden. Trotz der üblicherweise den Ausrüstungsflotten zugesetzten, sauren Puffersubstanzen zum Neutralisieren dieser Restalkalien, wie z. B. Essigsäure kommt es immer wieder zu drastischem pH-Wertanstieg in der Behandlungsflotte. Insbesondere auf Anlagen mit wenig Behandlungsflotte wie z. B. dem Foulard, kann dabei der pH-Wert in 30 kürzester Zeit auf >9 ansteigen.

Die bislang eingesetzten, oben beschriebenen aminogruppenhaltigen und die modifizierte Aminogruppen enthaltenen Organopolysiloxane liegen üblicherweise als gut dissoziierbare Ammoniumsalze organischer oder anorganischer Säuren vor und werden bei pH-Werten >7 in die freien Basen umgewandelt, welche schlechtere selbstemulgierenden Eigenschaften aufweisen und der Emulsion damit deutlich weniger Stabilität verleihen. Dies führt dann bei ungenügend 45 abgesäuertem Textilgut und dadurch verursachten pH-Werten >7 letztlich zur Koaleszenz der Emulsionspartikel und deren Aufschwimmen als Ölträpfchen auf der Oberfläche der Behandlungsflotte. Von dort können die Ölträpfchen auf das Textilgut transferiert und im weiteren Veredelungsablauf mitgeschleppt werden. Des Weiteren kann sich der auf der Oberfläche der Behandlungsflotte bildende Silikonölfilm auch auf den Walzen der Behandlungsggregate niederschlagen und von dort wiederum auf das Textilgut rückübertragen werden. Die solcherart auf den Textilien verursachten Silikonflecken lassen sich von dort nicht oder nur sehr schwer wieder auswaschen.

50 Diese höchst unerwünschten und in der Textilindustrie gefürchteten Eigenschaften können unter ungünstigen Bedingungen eine zusätzliche Verschlechterung der Emulsionsstabilitäten durch Erwärmung der Behandlungsflotte erfahren. So erhöht sich sehr häufig durch das Einfahren nicht ausreichend gekühlter textiler Materialien in die Behandlungsflotte deren Temperatur auf 40–50°C.

55 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher die Bereitstellung von modifizierten Organopolysiloxanen in emulgiertener Form, welche keine Thermovergilbung auf textilen Substraten auslösen und weitestgehend stabil gegen in die Ausrüstungsflotte eingeschleppte Alkalien auch bei höheren Anwendungstemperaturen sind. Eine weitere Aufgabe war es, ein Herstellungsverfahren zu finden, mit welchem diese Emulsionen auf möglichst einfache Weise unter Umgehung der technologisch aufwendigen Formulierungsverfahren für hochviskose modifizierte Organopolysiloxane hergestellt 60 werden können.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß quaternäre Ammoniumgruppen tragende Organopolysiloxane, hergestellt durch Umsetzung aminofunktioneller Organopolysiloxane mit hydrolysestabilen Alkylierungsmitteln in Gegenwart von Emulgatoren, Säureacceptoren, ggf. einem Hydrotropikum sowie ggf. einer zur pH-Einstellung zugesetzten anorganischen oder organischen Säure in wässrigem Medium unter gleichzeitiger Emulgierung in ihren Thermovergilbungseigenschaften und den Stabilitäten in alkalischen wässrigen Verdünnungen hervorragende Verbesserungen gegenüber dem Stand der Technik aufweisen, sowie aufgrund des einfachen Herstellungsverfahrens ökonomische und insbesondere ökologische Vorteile bieten.

Bringt man die Emulsionen dieser erfundungsgemäßen quaternären Ammoniumgruppen tragende Organopolysiloxane

DE 196 52 524 A 1

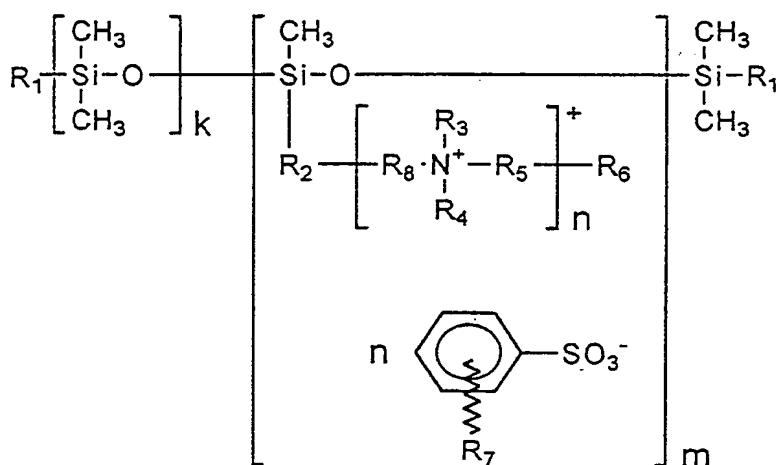
in üblicher Konzentration und Applikationsweise auf textile Substrate auf, so weisen diese nicht nur einen hervorragend weichen und angenehmen Griff auf. Es zeigt sich, insbesondere auf cellullosischen Substraten, daß nicht nur keine Temperaturvergilbung ausgelöst wird, sondern daß sogar im Vergleich mit nicht behandelten Proben des gleichen textilen Substrats verbesserte Weißgrade erhalten werden, so daß von einer vergilbungsinhibierenden Wirkung der nach dem anspruchsgemäßen Verfahren hergestellten Emulsion von quaternären Ammoniumgruppen tragenden Organopolysiloxanen gesprochen werden kann.

Darüber hinaus wurde festgestellt, daß die erfindungsgemäßen Emulsionen dieser quaternären Ammoniumgruppen tragenden Organopolysiloxane eine stabilisierende Wirkung auf solche herkömmlichen, aminofunktionell modifizierten Organopolysiloxanemulsionen ausüben, welche ungenügende Stabilität gegen Alkalien in der Ausrüstungsflotte aufweisen.

So zeigen aminofunktionell modifizierte Organopolysiloxanemulsionen, wie sie beispielhaft gemäß EP-A 0 358 652 (insbesondere Beispiele 1 bis 4) erhalten werden können, oder solche, zusätzlich modifizierte Aminogruppen tragende Organopolysiloxanemulsionen, wie sie z. B. gemäß EP-A 0 342 830 (insbesondere Beispiel 1) zu formulieren sind, aufgrund der Umwandlung der gut dissoziierbaren Ammoniumsalze in die freie Base bei pH-Werten > 7 schlechtere selbst-emulgierende Eigenschaften, weshalb derartige Emulsionen unter diesen Bedingungen auch deutlich weniger Stabilität aufweisen. Diese Instabilitäten haben üblicherweise Ausscheidungen von Silikonöl auf der Oberfläche von verdünnten, alkalischen Anwendungsflotten zur Folge, welche dann durch Übertragung auf die zu behandelnden textilen Substrate zu häufig nur schwer wieder zu entfernen Flecken führen. Auch aus DE 40 04 946 sind solche ungenügend stabilen Emulsionen bekannt (vergleiche insbesondere Beispiele 1 und 2).

Der erste Gegenstand der Erfindung sind nun Emulsionen, gekennzeichnet durch einen Gehalt, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, an

(1) 2 bis 60 Gewichtsprozent eines quaternären Ammoniumgruppen tragenden Organopolysiloxans des Typs



worin R₁ einen Hydroxy-, Methoxy-, Ethoxy- oder Methylrest,

R₂ einen Alkenylrest mit C₁ bis C₁₆,

R₃, R₄ einen aliphatischen, geradkettigen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest mit C₁ bis C₆,

R₅, R₆ einen Alkenylrest mit C₁ bis C₆,

R₆, R₇ Wasserstoff oder einen aliphatischen, geradkettigen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest mit C₁ bis C₆, n 1 oder 2 bedeuten,

die Summe von k und m von 25 bis 900 ist, wobei die quaternären Ammoniumgruppen tragenden Einheiten innerhalb des Organopolysiloxans statistisch verteilt sein können, mit der Maßgabe, daß der Stickstoffgehalt dieser Komponente (1) 0,05 bis 1,5 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung von Komponente (1) beträgt,

(2) 2 bis 40 Gewichtsprozent eines Emulgators,

(3) 0,01 bis 5 Gewichtsprozent eines Säureacceptors,

(4) 0 bis 15 Gewichtsprozent eines Hydrotropikums,

(5) 0 bis 3 Gewichtsprozent organische oder anorganische Säure und

(6) 20 bis 95,99 Gewichtsprozent Wasser.

Die Bedeutungen von R₃/R₄ und die Bedeutungen von R₅/R₆ sowie die Bedeutungen von R₆/R₇ können jeweils gleich oder verschieden sein.

Sämtliche Gewichtsangaben der erfindungsgemäßen Emulsionen beziehen sich auf die Gesamtzusammensetzung der erfindungsgemäßen Emulsion. Als bevorzugte Bereiche sind für die Komponente (1) ein Bereich von 5–50, insbesondere 10–40 Gewichtsprozent; für die Komponente (2) 5–30, insbesondere 10–20 Gewichtsprozent zu nennen. Der Anteil der Komponente (3) ist stöchiometrisch abhängig von der Anzahl der alkylierbaren Funktionen des aminofunktionellen Organopolysiloxans und liegt bevorzugt im Bereich von 0,2–4, insbesondere 0,5–3 Gewichtsprozent. Sofern die Komponente (4) zugesetzt wird, liegt deren Konzentration bevorzugt im Bereich von 1–10, insbesondere von 3–7 Gewichtsprozent. Der Anteil der Komponente (5) ist bevorzugt im Bereich von 0,1–2, insbesondere im Bereich von 0,2–0,5 Ge-

DE 196 52 524 A 1

wichtsprozent. Der bevorzugte Bereich der Komponente (6) liegt bei 20–95, bevorzugt bei 70–90, insbesondere jedoch zwischen 60–90 Gewichtsprozent.

R₂ hat bevorzugt 1–8 Kohlenstoffatome, insbesondere jedoch 1–4 Kohlenstoffatome im Rest. R₃ und R₄ besteht bevorzugt aus Resten mit 1–4 Kohlenstoffatomen, üblicherweise jedoch 1–2 Kohlenstoffatomen. Bei Verwendung von alicyclischen Resten werden 3–6 Kohlenstoffatome im Ring bevorzugt. R₅ und R₈ weisen bevorzugt 1–4 Kohlenstoffatome, insbesondere jedoch 1–2 Kohlenstoffatome in den Resten auf. R₆ und R₇ bestehen bevorzugt aus Resten mit 1–4 Kohlenstoffatomen, insbesondere jedoch 1–2 Kohlenstoffatomen oder Wasserstoff. Bei Verwendung von alicyclischen Resten sind vorzugsweise 3–6 Kohlenstoffatome, besonders bevorzugt 6 Kohlenstoffatome im Ring enthalten.

Die Summe von k und m liegt vorzugsweise im Bereich von 25–700, insbesondere jedoch zwischen 25 und 500.

Der Stickstoffgehalt der Komponente (1) liegt bevorzugt bei 0,1–1,2 Gewichtsprozent, insbesondere jedoch bei 0,1–0,8 Gewichtsprozent bezogen auf die Gesamtzusammensetzung von Komponente (1).

Als Emulgatoren (Komponente (2)) können solche auf anionischer, kationischer, nichtionogener oder amphoterer Basis oder Mischungen dieser Verbindungen eingesetzt werden. Als Beispiele für anionische Emulgatoren sind die sulfonierte Mineralöle und Alkylarylsulfosäuren, sulfatierte natürliche Öle, Carboxylate, Tauride und Phosphorsäureester und die sulfatierten nichtionogenen Tenside sowie deren Ammonium-, Amin-, Alkali- und Erdalkalisalze zu erwähnen.

Als Beispiele für kationische Emulgatoren sind Fettamine, Polyalkylenpolyamine sowie N-alkylierte Fettamine, jeweils in ethoxiliert Form mit 2 bis 50 Molekülen (vorzugsweise mit 8 bis 15 Molekülen) angelagertem Ethylenoxid, gegebenenfalls in Form ihrer Salze zu nennen.

Sofern die Komponente (2) ein nichtionisches Tensid darstellt, handelt es sich vorzugsweise um Ethoxilierungsprodukte aliphatischer Alkohole mit 6 bis 22 Kohlenstoffatome, die bis zu 50 Mol Ethylenoxid angelagert enthalten. Die Alkohole können bevorzugt 8 bis 16 Kohlenstoffatome enthalten; sie können gesättigt, linear oder vorzugsweise verzweigt sein und können allein oder in Mischung zur Anwendung gelangen. So können Alkohole, wie z. B. 2,6,8-Trimethyl-4-nonanol oder Isotridecylalkohol verwendet werden. Gut geeignet sind auch hydrophil modifizierte Organopolysiloxane, welche 2 bis 20 Gewichtsprozent Seitengruppen mit 2 bis 30, insbesondere 4 bis 15, besonders bevorzugt jedoch 5 bis 10 Moleküle angelagertes Ethylenoxid tragen.

Von besonderem Vorteil hinsichtlich niedriger Schaumentwicklung in den Anwendungsflotten sind Alkohole oder Organopolysiloxane der erwähnten Zusammensetzung, wenn deren Alkylenoxidrest aus Ethylenoxid und 1,2-Propylenoxid in statistischer Verteilung und vorzugsweise in blockartiger Verteilung aufgebaut ist.

Gut geeignet sind auch Emulgatoren aus der Gruppe der Estercarbonsäuren, wie sie z. B. durch Carboximethylierung von Ethoxilaten mit dem Natriumsalz der Chloressigsäure basenkatalysiert gewonnen werden können. So eignen sich z. B. gut die Ethercarbonsäuren, deren Alkylrest zwischen 2 und 10 Kohlenstoffatome, bevorzugt 4 bis 8 Kohlenstoffatome enthält und mit 2–15 Molekülen Ethylenoxid, bevorzugt mit 2–8 Molekülen Ethylenoxid umgesetzt ist. Für Anwendungsbereiche, in welchen eine Schaumentwicklung nicht störend ist, insbesondere z. B. bei Schaum- oder Sprühaufragsverfahren sind Emulgatoren auf Basis von Alkylpolyglucosiden von besonderem Vorteil, wobei insbesondere Umsetzungsprodukte mit vorwiegend Alkylmonoglucosid im Gemisch mit geringeren Anteilen der entsprechenden Alkyldiglucoside zur Anwendung gelangen können.

Nichtionogene Emulgatoren aus der Gruppe der ethoxilierten, verzweigten aliphatischen Alkohole haben sich aufgrund ihrer günstigen Gesamteigenschaften ganz besonders bewährt. Deshalb werden z. B. Ethoxilate des 2,6,8-Trimethyl-4-nonanols oder des Isotridecylalkoholes mit jeweils 2 bis 50 Molekülen, insbesondere 3 bis 15 Molekülen angelagertem Ethylenoxid für die Herstellung der erfundsgemäßen Emulsionen bevorzugt.

Als Komponente (3) können Säureacceptoren aus dem breiten Spektrum der dem Fachmann geläufigen Puffersubstanzen ausgewählt werden. Gut geeignet sind Alkalimetallhydroxide oder deren Salze wie z. B. Kalium- und Natriumhydroxid, sowie deren Carbonate oder Phosphate. Besonders bevorzugt werden jedoch deren saure Salze wie z. B. Kalium- und Natriumhydrogencarbonat oder Dikalium- und Dinatriumhydrogenphosphat.

Die optional einzusetzende Komponente (4), ein organisches Hydrotropikum, kann üblicherweise aus der Gruppe der polyfunktionellen Alkohole ausgewählt werden. So können Dialkohole mit 2–10, bevorzugt 2–6, insbesondere jedoch 2–4 Kohlenstoffatomen pro Molekül eingesetzt werden. Gut geeignet sind auch deren Mono- und Diether sowie die Mono- und Diester dieser Dialkohole. In Fällen, wo spezielle trockene Oberflächengriffe der damit ausgerüsteten Textilien gewünscht werden, kann als Komponente (4) auch Polyethylenglykol mit 2–30, vorzugsweise 2–10, insbesondere jedoch 2–6 Ethylenoxidgruppen im Molekül verwendet werden. Ist hingegen ein feuchter, schmieriger Oberflächengriff auf den damit ausgerüsteten Textilien gewünscht, so empfiehlt sich die Verwendung von Glycerin oder dessen Anlagerungsprodukten mit 1–20, vorzugsweise 2–10, insbesondere jedoch 3–6 Ethylenoxidresten pro Molekül, statistisch verteilt auf die drei Hydroxygruppen.

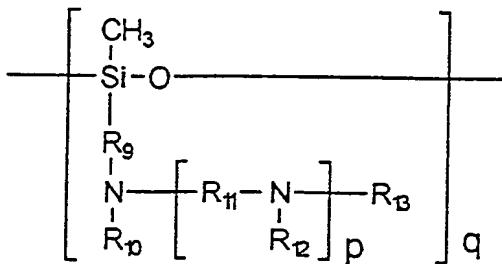
Als besonders bevorzugt zu verwendende Beispiele für die Komponente (4) sind 1,2-Propylenglykol und Dipropylenglykol zu nennen.

Als Komponente (5) können sowohl organische als auch anorganische Säuren Verwendung finden. So werden z. B. als organische Säuren Ameisensäure, Essigsäure oder Glykolsäure, als mehrbasige Säuren z. B. Oxalsäure, Zitronensäure oder Ascorbinsäure benutzt. Für Fälle, wo ein Geruch nach organischen Säuren stört, kann insbesondere Milchsäure oder alternativ eine anorganische Säure, wie z. B. Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure eingesetzt werden. Vorteilhafterweise findet für die Anpassung des pH-Wertes auf den gewünschten Wert Essigsäure Verwendung.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Emulsionen, wie vorstehend definiert, bei denen jedoch das quaternäre Ammoniumgruppen tragende Organopolysiloxan des Typs (1) im Molekül zusätzlich Gruppen der nachfolgenden Struktur trägt,

(1.1)

DE 196 52 524 A 1



5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

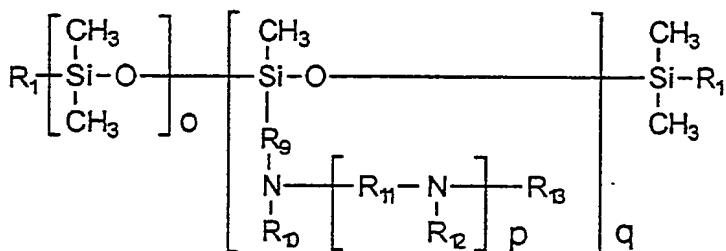
worin R_9 einen Alkylenrest mit C_2 bis C_{22} ,
 R_{10}, R_{12} Wasserstoff oder einen aliphatischen, geradkettigen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest mit C_1 bis C_6 ,
 R_{11} einen Alkylenrest mit C_2 bis C_{12} ,
 R_{13} Wasserstoff oder einen aliphatischen, geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit C_1 bis C_{12} , oder einen Cycloalkylalkylrest mit bis zu C_{12} ,
 p null oder eins bedeuten,
die Summe von k , m und q 25 bis 900 und q gleich oder kleiner m ist, wobei die Einheiten der Formel (1.1) innerhalb des Organopolysiloxans statistisch verteilt sein können, mit der Maßgabe, daß der Stickstoffgehalt der durch die Komponente (1.1) modifizierten Komponente (1) 0,05 bis 1,5 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung von Komponente (1) beträgt.

R_{10}/R_{12} können gleiche oder verschiedene Bedeutungen besitzen. R_9 hat bevorzugt 2–15 Kohlenstoffatome, insbesondere jedoch 2–6 Kohlenstoffatome im Rest. R_{10} und R_{12} bestehen bevorzugt aus Wasserstoff oder aus Resten mit 1–4 Kohlenstoffatomen, üblicherweise jedoch mit 1–2 Kohlenstoffatomen, bei Verwendung von alicyclischen Resten vorzugsweise mit 3–6 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt mit 6 Kohlenstoffatomen. R_{11} hat bevorzugt 2–8 Kohlenstoffatome, insbesondere jedoch 2–6 Kohlenstoffatome im Rest. Der Rest R_{13} in Formel (1.1) entspricht entweder der Gruppierung R_5/R_6 in Formel (1) und die möglichen Bedeutungen von R_{13} ergeben sich dann durch die Kombination der Bedeutungen von R_5 und R_6 , oder der Rest R_{13} bedeutet Wasserstoff. R_{13} ist bevorzugt Alkyl mit 1–6 Kohlenstoffatomen, insbesondere 1–4 Kohlenstoffatomen. Steht R_{13} für einen Cycloalkylalkylrest, ist der Cycloalkylteil bevorzugt ein alicyclischer Rest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen.

Die Summe von k , m und q liegt vorzugsweise im Bereich von 25–700, insbesondere jedoch zwischen 25 und 500.

Der Stickstoffgehalt der Komponente (1.1) liegt bevorzugt bei 0,05–1,4 Gewichtsprozent, insbesondere jedoch bei 0,1–1,2 Gewichtsprozent bezogen auf die Gesamtzusammensetzung von Komponente (1.1).

Weiterer Gegenstand der Erfindung sind Verfahren zur Herstellung der Emulsionen gemäß Anspruch 1. oder 2., dadurch gekennzeichnet, daß man aminogruppenhaltige Organopolysiloxane des Typs (1.2)



40

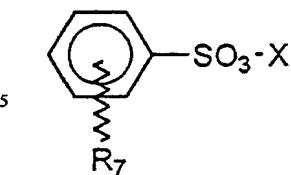
45

50

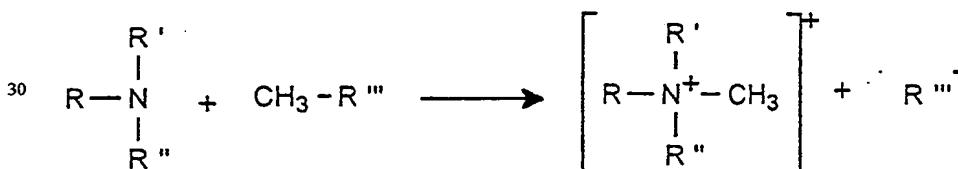
worin R_1 einen Hydroxy-, Methoxy-, Ethoxy- oder Methylrest,
 R_9 einen Alkylenrest mit C_2 bis C_{22} ,
 R_{10}, R_{12} Wasserstoff oder einen aliphatischen, geradkettigen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest mit C_1 bis C_6 ,
 R_{11} einen Alkylenrest mit C_2 bis C_{12} ,
 R_{13} Wasserstoff oder einen aliphatischen, geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit C_1 bis C_{12} , oder einen Cycloalkylalkylrest mit bis zu C_{12} ,
 p null oder eins bedeuten,
die Summe von o und q 25 bis 900 ist, wobei die aminogruppenhaltigen q Einheiten innerhalb des Organopolysiloxanes statistisch verteilt sein können, mit der Maßgabe, daß der Stickstoffgehalt dieser Komponente (1.2) 0,1 bis 2,5 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung von Komponente (1.2) beträgt, und Verbindungen der Formel (1.3)

65

DE 196 52 524 A 1



- 10 worin R₇ Wasserstoff oder einen aliphatischen, geradkettigen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest mit C₁ bis C₆, X einen aliphatischen, geradkettigen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest mit C₁ bis C₆ bedeuten, mit den Komponenten (2), (3), (6) und gegebenenfalls (4) zusammengibt, bei Temperaturen von 10–50°C mischt und die sich bildenden, milchig trüben bis wasserklaren Emulsionen gegebenenfalls mit der Komponente (5) auf schwach saure pH-Werte einstellt.
- 15 R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂ haben dabei die schon bei Komponente (1.1) aufgeführte bevorzugte Zusammensetzung bzw. Struktur. Die Reste R₇ und X bedeuten vorzugsweise Alkylreste mit 1–4 Kohlenstoffatomen, insbesondere jedoch 1–2 Kohlenstoffatomen, bei Verwendung von alicyclischen Resten vorzugsweise 3–6 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt 6 Kohlenstoffatomen im Ring.
- Die Summe von o und q liegt vorzugsweise im Bereich von 25–700, insbesondere jedoch zwischen 25 und 500.
- 20 Der Stickstoffgehalt der Komponente (1.2) liegt bevorzugt bei 0,1–2,2 Gewichtsprozent, insbesondere jedoch bei 0,1–1,8 Gewichtsprozent bezogen auf die Gesamtzusammensetzung von Komponente (1.2).
- Die während der Herstellung der erfindungsgemäßen Emulsionen ablaufenden Umsetzungen an den aminofunktionellen Gruppen des Organopolysiloxanes sind dem Fachmann bekannt und sind auch in der chemischen Standardliteratur hinreichend beschrieben. Näherungsweise kann formal vom nachfolgend skizzierten Reaktionsschema ausgegangen werden:



- 35 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt die Quaternisierung durch die Verbindungen der Formel (1.3). Die Zugabe der Komponenten (2), (3) und gegebenenfalls (4) kann in ungelöster Form oder vorzugsweise in vorverdünnter Form erfolgen, wozu geringe Teile der Komponente (6) Verwendung finden können.
- Die Bildung der Emulsionen kann bei Temperaturen zwischen 10 und 50°C während 1 bis 24 Stunden unter gleichmäßiger Durchmischung erfolgen. Bevorzugt werden Temperaturen von 20 bis 40°C; besonders zu bevorzugen ist jedoch ein Temperaturbereich von 25–30°C.
- 40 Die Umsetzungszeiten bis zur Bildung der erfindungsgemäßen Emulsionen sind abhängig von den angewendeten Temperaturen. Bei sehr niedrigen Temperaturen sind demnach vorzugsweise Umsetzungszeiten von 10–24 Stunden anzuwenden, während bei erhöhten Temperaturen naturgemäß kürzere Behandlungszeiten, insbesondere zwischen 1 und 10 Stunden ausreichen.
- 45 Je nach angewendeten Komponenten und Herstellungsbedingungen erhält man Emulsionen, welche in ihrem Erscheinungsbild für den Fachmann als typische, milchige Sekundäremulsionen mit einer durchschnittlichen Teilchengrößenverteilung von >100 nm zu identifizieren sind, oder wasserklare Mikroemulsionen, bei denen die durchschnittliche Teilchengrößenverteilung in einer Größenordnung von <50 nm liegt. Es können auch Emulsionen mit einem erweiterten Teilchengrößenpektrum erhalten werden, welche dann einen transparenten, opaleszenten Charakter aufweisen. Die 50 Durchmischung kann mit Hilfe der dem Fachmann hinlänglich bekannten Mischaggregate erfolgen, wobei jedoch bevorzugt in einem gegen die Atmosphäre abgeschlossenen Rührbehälter mit wandgängigen Rührern gearbeitet wird.
- Weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der Emulsionen gemäß Anspruch 1 oder 2 bei der Veredelung textiler Substrate in wässrigen Bädern und Anwendungsflotten, gegebenenfalls zusammen mit herkömmlichen aminofunktionell modifizierten Organopolysiloxanemulsionen zur Erzielung eines besonders weichen, eleganten Warenganges.
- 55 Im Falle des Einsatzes herkömmlicher, aminofunktionell modifizierter Organopolysiloxanemulsionen kommen insbesondere solche in Betracht, welche ungenügende Stabilität gegen Alkalien in der Ausrüstungslotte aufweisen. Besonders bevorzugt sind solche aminofunktionell modifizierten Organopolysiloxanemulsionen, wie sie in den vorstehend erwähnten EP-A 0 258 65, EP-A 0 342 830 und DE 40 04 946 (insbesondere in den vorstehend genannten Beispielen) angegeben sind.
- 60 Besonders zu erwähnen ist hier die Zwangsapplikation durch Klotzen bei der Anwendung auf dem Foulard, wobei sowohl nach dem Trocken-in-NaF- als auch nach dem NaF-in-NaF-Verfahren gearbeitet werden kann. Auch Sprüh- oder Schaumapplikationsverfahren sind für den Auftrag der Emulsionen gut geeignet. Hervorzuheben ist weiterhin die hervorragende Eignung der erfindungsgemäßen Emulsionen für die Anwendung im Ausziehverfahren z. B. auf der Haspelkufe, wenn dimensionsinstabile Maschenwaren auszurüsten sind. Dieses Verfahren kann auch auf den schnellaufenden 65 Textilveredelungsmaschinen, wie z. B. auf den Jets durchgeführt werden, wobei insbesondere hier die hervorragende Emulsionsstabilität zum Tragen kommt.
- Bei allen Applikationsverfahren ist hervorzuheben, daß mit den erfindungsgemäßen Emulsionen ausgerüstete, weiße textile Materialien nicht nur keine Vergilbung durch die während der thermischen Beanspruchung angewendeten höhe-

DE 196 52 524 A 1

ren Temperaturen erleiden, sondern sogar im Vergleich zu unbehandelten Proben des gleichen Materials verbesserte Weißgrade aufweisen. Es kann also sogar von einer vergilbungsinhibierenden Wirkung der erfundsgemäßen Verbindung gesprochen werden. Diese Eigenschaft ist nicht nur bei rein weißen textilen Substraten von großer Bedeutung, sondern wirkt sich sehr vorteilhaft auch bei gefärbten Artikeln aus, insbesondere wenn es sich um Färbungen in hellen Pastelltönen handelt. Eine Vergilbung der Basisausrüstung kann hier sehr leicht zu Verschiebungen des gewünschten Farbtönes oder bei sehr brillanten Färbungen sogar zu Farbverschleierungen führen.

5

Neben diesen genannten vorteilhaften Eigenschaften weisen die erfundsgemäßen Emulsionen während der Anwendung auch beim Auftreten von pH-Werten > 7 eine hohe Stabilität auf, mit der Folge, daß nur bei Summierung extrem ungünstiger Bedingungen, z. B. bei gleichzeitig auftretendem sehr hohen pH-Wert, und/oder sehr hohen Flottentemperaturen und/oder sehr hohen Scherbeanspruchungen, wie sie z. B. auf schnellaufenden Textilveredelungsmaschinen auftreten können, durch Koaleszenz Ausfällung von Silikonöl und möglicherweise Übertragung auf das Textilgut auftritt.

10

Die anspruchsgemäßen Emulsionen sind darüberhinaus auch zur Stabilisierung von solchen herkömmlichen, aminofunktionell modifizierten Organopolysiloxanemulsionen geeignet, welche für sich allein angewendet eine ungenügende Alkalistabilität aufweisen. So kann beispielsweise durch Zusatz von 20–70, bevorzugt 30–50, insbesondere jedoch durch 40–60 Gewichtsprozent der erfundsgemäß hergestellten Emulsionen zu 30–80, bevorzugt 50–70, insbesondere jedoch 40–60 Gewichtsprozent der gemäß EP 0 358 652 formulierten Emulsionen die ungenügende Beständigkeit dieser Emulsionen gegenüber alkalischen Behandlungsflossen mit einem pH-Wert > 7 erheblich verbessert werden. Die angegebenen Gewichtsprozente beziehen sich auf die gesamte für die Anwendung eingesetzte Menge an Organopolysiloxanemulsion.

15

Selbstverständlich können die erfundsgemäßen Emulsionen jederzeit auch in Kombination mit anderen in der Textilausrüstung üblichen Chemikalien, wie z. B. Cellulosevernetzern, Vernetzungskatalysatoren, griffmodifizierenden Polymerdispersionen verschiedenster Provenienz und optischen Aufhellern kombiniert werden.

20

Beispiel 1 (erfindungsgemäß)

Hundertfünfzig Gramm eines aminoethylaminopropylgruppenhaltigen Organopolysiloxans mit einer Viskosität von 1500 mPa · s und einem titrierbaren Stickstoffgehalt von w(N)=0,8%, wie es von der Fa. DOW CORNING unter der Bezeichnung DOW CORNING Q2-8166 erhältlich ist, wurden zu einer Mischung aus 100,0 g Isotridecylethoxylat mit 7 Ethylenoxideinheiten, 22,0 g Natriumhydrogencarbonat und 600,0 g Wasser gegeben und anschließend mit 48,0 g Toluol-4-sulfonsäure-methylester versetzt. Diese Mischung wurde über zweiundzwanzig Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zu Beginn und während der ersten sieben Stunden wurde jeweils im Abstand von einer Stunde eine Probe von zwanzig Gramm der Mischung entnommen und zehn Gramm davon mit einer c(1/1 HCl)=0,1 mol/l titriert. Hierbei wurden die folgenden Werte erhalten:

25

Zeit in Std.	Verbrauch c(1/1 HCl) = 0,1 mol/l
0	3,5 ml/g Mischung
1	3,3 ml/g Mischung
2	3,1 ml/g Mischung
3	3,0 ml/g Mischung
4	2,9 ml/g Mischung
5	2,7 ml/g Mischung
6	2,5 ml/g Mischung
7	2,4 ml/g Mischung
22	1,8 ml/g Mischung

30

Die zunächst grau-weiße Dispersion, die bei einer Unterbrechung des Rührens sofort wieder abtrennt, wurde sukzessive feinteiliger, um schließlich zur wasserklaren Mikroemulsion zu werden. Während dieser Zeit erniedrigte sich der pH-Wert der Dispersion von 10,5 auf 8,4. Die so erhaltene Emulsion wurde mit Säuren auf einen pH-Wert von 6 eingestellt.

40

Beispiel 2

45

150 Gramm des in Beispiel 1 beschriebenen Organopolysiloxans DOW CORNING Q2-8166 wurden zu einer Mischung aus 100 g Isotridecylethoxylat mit 7 Ethylenoxideinheiten und 600 g Wasser gegeben. Diese Mischung wies einen pH-Wert von 10 auf, der sich auch während acht Stunden Rühren bei Raumtemperatur nicht veränderte. Nach dieser Zeit wurde eine heterogene Mischung der Komponenten erhalten, aus der sich beim Stehenlassen innerhalb einer Stunde das Silikonöl auf der Oberfläche abscheidete. Auch ein Einstellen des pH-Wertes dieser Mischung mit Essigsäure auf einen pH-Wert von acht und nochmaliges achtständiges Rühren erbrachte keine Verbesserung der Emulsionsqualität.

55

Beispiel 3

60

Hundertfünfzig Gramm eines trimethylsiloxyendgruppenverschlossenen Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von ca. 1500 mPa · s wurden zu einer Mischung aus 100,0 g Isotridecylethoxylat mit 7 Ethylenoxideinheiten, 22,0 g Natriumhydrogencarbonat und 600,0 g Wasser gegeben und anschließend mit 48,0 g Toluol-4-sulfonsäure-methylester versetzt. Diese Mischung wurde über zweiundzwanzig Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zu Beginn und während der ersten sieben Stunden wurde jeweils im Abstand von einer Stunde eine Probe von zwanzig Gramm der Mischung ent-

65

DE 196 52 524 A 1

nommen und zehn Gramm davon mit einer $c(1/1 \text{ HCl})=0,1 \text{ mol/l}$ titriert. Hierbei wurden die folgenden Werte erhalten:

Zeit in Std.	Verbrauch $c(1/1 \text{ HCl}) = 0,1 \text{ mol/l}$
0	3,5 ml/g Mischung
1	3,5 ml/g Mischung
2	3,5 ml/g Mischung
5	3,5 ml/g Mischung
22	3,4 ml/g Mischung

- 10 Der pH-Wert blieb während der Rührzeit unverändert bei 10,5. Nach dieser Zeit wurde eine heterogene Mischung der Komponenten erhalten, aus der sich beim Stehenlassen innerhalb einer Stunde das Silikonöl auf der Oberfläche abschied.

Beispiel 4 (erfindungsgemäß)

- 15 Hundertfünfzig Gramm eines cyclohexylaminopropylgruppenhaltigen Organopolysiloxans mit einem titierbaren Stickstoffgehalt von $w(N)=0,21\%$, wie es von der Fa. WACKER unter der Bezeichnung FINISH CWT 1380 erhältlich ist, wurden zu einer Mischung aus 100,0 g Isotridecylethoxylat mit 6 Ethylenoxideinheiten, 5,0 g Natriumhydrogencarbonat, 50,0 g Propylenglykol und 600,0 g Wasser gegeben und anschließend mit 12,9 g Toluol-4-sulfosäure-methylester versetzt. Nach sechzehn Stunden Röhren bei zwanzig Grad Celsius wurde eine klare Emulsion erhalten.

Beispiel 5 (erfindungsgemäß)

- 20 Hundertfünfzig Gramm eines N,N-dimethylaminoethyl-N'-methylaminopropylgruppenhaltigen Organopolysiloxans mit einem titierbaren Stickstoffgehalt von $w(N)=0,80\%$ und einer Viskosität von ca. 2000 mPa · s, das vom Fachmann 25 nach gängigen Methoden ohne Schwierigkeiten synthetisiert werden kann, wurden zu einer Mischung aus 100,0 g Isotridecylethoxylat mit 7 Ethylenoxideinheiten, 8,8 g Natriumhydrogencarbonat und 600,0 g Wasser gegeben und anschließend mit 19,2 g Toluol-4-sulfosäure-methylester versetzt. Diese Mischung wurde über zwanzig Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Hierbei war der gleiche Entwicklungsverlauf der Emulsion wie in Beispiel 1 zu verfolgen.

Beispiel 6

- 30 Hundertfünfzig Gramm des in Beispiel 1 verwendeten Organopolysiloxans DOW CORNING Q2-8166 wurden zu einer Mischung aus 100,0 g Isotridecylethoxylat mit 7 Ethylenoxideinheiten, 20,0 g Essigsäure $w=60\%$ und 600,0 g Wasser gegeben und diese Mischung entsprechend dem in der EP 0 358 652 angegebenen Verfahrens emulgiert. Es wurde 35 eine blaustichige, klare Mikroemulsion erhalten.

Beispiel 7

- 40 Hundertfünfzig Gramm des in Beispiel 4 beschriebenen Organopolysiloxans der Fa. WACKER unter der Bezeichnung FINISH CWT 1380 wurden zu einer Mischung aus 100,0 g Isotridecylethoxylat mit 6 Ethylenoxideinheiten, 25,0 g Essigsäure mit $w=60\%$ 50,0 g Propylenglykol gegeben und entsprechend dem in DE 40 04 946 angegebenen Verfahren mit 600,0 g Wasser emulgiert.

Beispiel 8 (erfindungsgemäß)

- 45 Hundertfünfzig Gramm des in Beispiel 1 verwendeten Organopolysiloxans DOW CORNING Q2-8166 wurden zu einer Mischung aus 100,0 g Isotridecylethoxylat mit 7 Ethylenoxideinheiten, 11,0 g Natriumhydrogencarbonat und 600,0 g Wasser gegeben und anschließend mit 24,0 g Toluol-4-sulfosäure-methylester versetzt. Diese Mischung wurde 50 über zweieundzwanzig Stunden bei vierzig Grad Celsius gerührt. Zu Beginn und während der ersten sieben Stunden wurde jeweils im Abstand von einer Stunde eine Probe von zwanzig Gramm der Mischung entnommen und zehn Gramm davon mit einer $c(1/1 \text{ HCl}) = 0,1 \text{ mol/l}$ titriert. Hierbei wurden die folgenden Werte erhalten:

Zeit in h	Verbrauch $c(1/1 \text{ HCl}) = 0,1 \text{ mol/l}$
0	2,0 ml/g Mischung
1	1,8 ml/g Mischung
2	1,6 ml/g Mischung
3	1,5 ml/g Mischung
4	1,4 ml/g Mischung
5	1,3 ml/g Mischung
6	1,1 ml/g Mischung
7	1,1 ml/g Mischung
22	0,9 ml/g Mischung

- 65 Die zunächst grau-weiße Dispersion, die bei einer Unterbrechung des Röhrens sofort wieder abtrennte, wurde sukzessive feinteiliger und schließlich zur wasserklaren Mikroemulsion. Während dieser Zeit erniedrigte sich der pH-Wert der Dispersion von 10,5 auf 8,4. Die so erhaltene Emulsion wurde mit Essigsäure auf einen pH-Wert von 6 eingestellt und konnte ohne Schwierigkeiten mit Wasser auf übliche Anwendungskonzentrationen verdünnt werden.

DE 196 52 524 A 1

Beispiel 9 (erfindungsgemäß)

Es wurde eine Mischung aus 50 Teilen der Emulsion nach Beispiel 1 und 50 Teilen der Emulsion nach Beispiel 6 hergestellt.

5

Beispiel 10 (erfindungsgemäß)

Es wurde eine Mischung aus 50 Teilen der Emulsion nach Beispiel 1 und 50 Teilen der Emulsion nach Beispiel 7 hergestellt.

10

Beispiel 11 (erfindungsgemäß)

Das Beispiel 1 wurde mit 51,6 g Toluol-4-sulfonsäure-ethylester wiederholt. Hierbei wurde ebenfalls eine klare Emulsion erhalten.

15

Beispiel 12 (erfindungsgemäß)

Das Beispiel 1 wurde mit 48,0 g einer Mischung aus 80% Toluol-4-sulfonsäure-methylester und 40% Toluol-2-sulfonsäure-methylester wiederholt. Hierbei wurde ebenfalls eine klare Emulsion erhalten.

20

Beispiel 13 (erfindungsgemäß)

Das Beispiel 1 wurde mit 21,0 g Natronlauge w(NaOH)=50% wiederholt und eine klare Emulsion erhalten.

25

Beispiel 14 (erfindungsgemäß)

Das Beispiel 1 wurde mit zusätzlich 50,0 g 1,2-Propylenglykol wiederholt. Hierbei wurde eine klare Emulsion erhalten.

30

Beispiel 15

150,0 g des in Beispiel 5 verwendeten N,N-dimethylaminoethyl-N'-methylamino-propylgruppenhaltigen Organopolysiloxans und 100,0 g Isotridecylalkohol mit 7 Ethylenoxideinheiten, 600,0 g Wasser sowie 20,0 g Essigsäure w=60% wurden gemäß EP-A 0 358 652 emulgiert und hierbei eine blaustrichig klare Emulsion erhalten.

35

Anwendungsbeispiele

1. Um die Stabilität von Organopolysiloxanemulsionen gegen Alkalien in Ausrüstungsflossen zu prüfen wurde der folgende Test durchgeführt:

Von der zu untersuchenden Organopolysiloxanemulsion wurden 500 ml einer Lösung mit einer Konzentration von 40 g/l in einem 1000 ml Becherglas angesetzt und mit Natriumhydroxidlösung (w(NaOH)=10%) auf einen pH-Wert von 10 eingestellt. Anschließend wurde die Flotte zwanzig Minuten mit einem Flügelrührer bei zweitausend Umdrehungen pro Minute gerührt. Nach dem Ablauf dieser Zeit wurde der Rührer abgestellt, der entstandenen Schaum zerfallen gelassen und die Flüssigkeitsoberfläche nach weiteren fünfzehn Minuten hinsichtlich Abscheidungen beurteilt.

40

45

Beurteilung nach 15 Minuten

Emulsion nach Beispiel 1	keine Abscheidungen
Emulsion nach Beispiel 4	keine Abscheidungen
Emulsion nach Beispiel 5	keine Abscheidungen
Emulsion nach Beispiel 6	Ölfilm auf der Oberfläche
Emulsion nach Beispiel 7	Ölfilm auf der Oberfläche
Mischung nach Beispiel 8	keine Abscheidungen
Mischung nach Beispiel 9	keine Abscheidungen
Mischung nach Beispiel 10	keine Abscheidungen
Emulsion nach Beispiel 11	keine Abscheidungen
Emulsion nach Beispiel 12	keine Abscheidungen
Emulsion nach Beispiel 13	keine Abscheidungen
Emulsion nach Beispiel 14	keine Abscheidungen
Emulsion nach Beispiel 15	Ölfilm auf der Oberfläche

50

55

60

Bei den Emulsionen, die Abscheidungen aufweisen, besteht in der Textilveredelungspraxis die Gefahr, daß es beim Einschleppen von Alkalien in die Ausrüstungsflotte zu einer Zerstörung der Emulsion kommt und dies zu Walzenbelägen und Flecken auf der Ware führt.

2. Abschnitte einer gebleichten, nicht optisch aufgehellten Baumwollware wurden mit den in Tab. 1 aufgeführten Flotten auf einem Foulard mit einer Naßaufnahme von 80% imprägniert und anschließend 2 Minuten bei 170°C getrocknet. Anschließend wurde der Weißgrad der Muster nach Ganz auf dem Weißgradmeßgerät "texflash 2000" der Firma "datacolor international" (Schweiz) gemessen.

65

DE 196 52 524 A 1

Tabelle 1

5	Emulsion nach Beispiel 1	20 g				
	Emulsion nach Beispiel 4		20 g			
	Emulsion nach Beispiel 5			20 g		
10	Emulsion nach Beispiel 6				20 g	
	Emulsion nach Beispiel 7					20 g
	Essigsäure 60 %	1 g	1 g	1 g	1 g	1 g
15	Wasser, entmineralisiert	979 g				
	Weißgrad nach Ganz	205,6	199,0	205,6	170,9	192,4
						192,2

3.a) Foulardverfahren

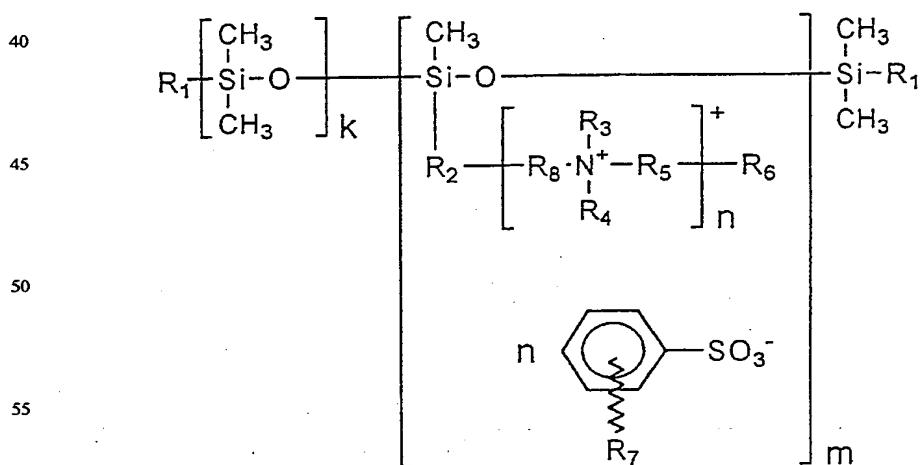
20 Eine Baumwollmaschenware (200 g/m^2) wurde mit einer Flotte, die 30 g/l der nach Beispiel 9 hergestellten Emulsion enthält, foulardiert, auf ca. 80% Flottenaufnahme abgequetscht und bei 120 Grad C während 10 Minuten getrocknet. Es resultierte ein weicher, angenehmer, fließender und eleganter Griff des ausgerüsteten textilen Substrats. Darüberhinaus wies die so ausgerüstete Ware eine hohe Sprungelastizität und verbesserte Entknitterungseigenschaften auf.

25 3.b) Ausziehverfahren

Eine Baumwollmaschenware (200 g/m^2) wurde mit 3% der in Beispiel 9 beschriebenen Mikroemulsion bei einem pH-Wert von ca. 5 und einem Flottenverhältnis von 1 : 20 während 20 Minuten bei 20 Grad auf dem Laborjet behandelt, abgeschleudert und bei 120 Grad C während 10 Minuten getrocknet. Auf diese Weise wurden ca. 0,4% Gew.-% der Wirksubstanz aufgebracht. Es resultierte ein weicher, angenehmer, fließender und eleganter Griff des ausgerüsteten textilen Substrats. Darüberhinaus wies die so ausgerüstete Ware eine hohe Sprungelastizität und verbesserte Entknitterungseigenschaften auf.

Patentansprüche

- 35 1. Emulsionen, gekennzeichnet durch einen Gehalt, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, an
 (1) 2 bis 60 Gewichtsprozent eines quaternären Ammoniumgruppen tragenden Organopolysiloxans des Typs



worin R_1 einen Hydroxy-, Methoxy-, Ethoxy- oder Methylrest,
 R_2 einen Alkylenrest mit C_1 bis C_{16} ,
 R_3 , R_4 einen aliphatischen, geradkettigen, verzweigten oder cyclischen Alkylenrest mit C_1 bis C_6 ,
 R_5 , R_6 einen Alkylenrest mit C_1 bis C_6 ,
 R_7 Wasserstoff oder einen aliphatischen, geradkettigen, verzweigten oder cyclischen Alkylenrest mit C_1 bis C_6 ,
n 1 oder 2 bedeuten,
die Summe von k und m von 25 bis 900 ist, wobei die quaternären Ammoniumgruppen tragenden m Einheiten innerhalb des Organopolysiloxans statistisch verteilt sein können, mit der Maßgabe, daß der Stickstoffgehalt dieser Komponente (1) 0,05 bis 1,5 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung von Kompo-

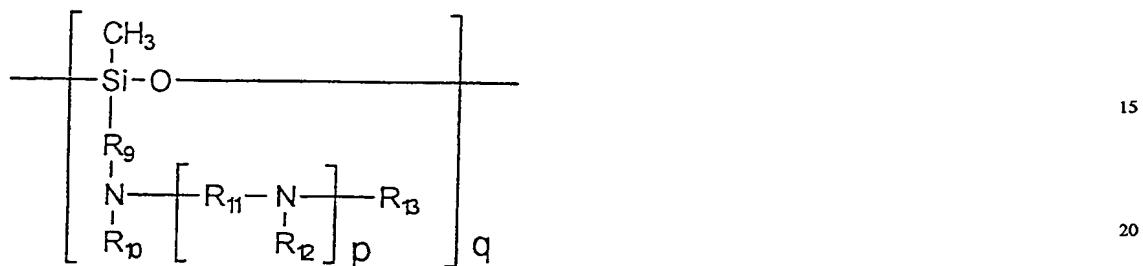
DE 196 52 524 A 1

- nente (1) beträgt,
 (2) 2 bis 40 Gewichtsprozent eines Emulgators,
 (3) 0,01 bis 5 Gewichtsprozent eines Säureacceptors,
 (4) 0 bis 15 Gewichtsprozent eines Hydrotropikums,
 (5) 0 bis 3 Gewichtsprozent organische oder anorganische Säure und
 (6) 20 bis 95,99 Gewichtsprozent Wasser.

5

2. Emulsionen gemäß Anspruch 1, bei denen das quaternäre Ammoniumgruppen tragende Organopolysiloxan des Typs (1) im Molekül zusätzlich Gruppen der nachfolgenden Struktur trägt
 (1.1)

10



worin R₉ einen Alkylenrest mit C₂ bis C₂₂,
 R₁₀, R₁₂ Wasserstoff oder einen aliphatischen, geradkettigen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest mit C₁ bis C₆,
 R₁₁ einen Alkylenrest mit C₂ bis C₁₂,
 R₁₃ Wasserstoff oder einen aliphatischen, geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit C₁ bis C₁₂, oder einen Cycloalkylalkylrest mit bis zu C₁₂,

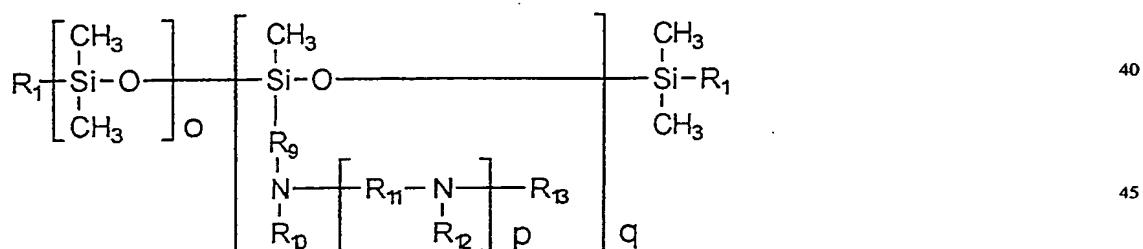
p null oder eins bedeuten,

die Summe von k, m und q 25 bis 900 und q gleich oder kleiner m ist, wobei die Einheiten der Formel (1.1) innerhalb des Organopolysiloxans statistisch verteilt sein können, mit der Maßgabe, daß der Stickstoffgehalt der durch die Komponente (1.1) modifizierten Komponente (1) 0,05 bis 1,5 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung von Komponente (1) beträgt.

30

3. Verfahren zur Herstellung der Emulsionen gemäß Anspruch 1. oder 2., dadurch gekennzeichnet, daß man aminogruppenhaltige Organopolysiloxane des Typs
 (1.2)

35



worin R₁ einen Hydroxy-, Methoxy-, Ethoxy- oder Methylrest,
 R₉ einen Alkylenrest mit C₂ bis C₂₂,
 R₁₀, R₁₂ Wasserstoff oder einen aliphatischen, geradkettigen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest mit C₁ bis C₆,
 R₁₁ einen Alkylenrest mit C₂ bis C₁₂,
 R₁₃ Wasserstoff oder einen aliphatischen, geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit C₁ bis C₁₂, oder einen Cycloalkylalkylrest mit bis zu C₁₂,

50

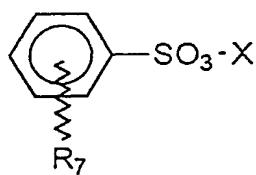
p null oder eins bedeuten,
 die Summe von o und q 25 bis 900 ist, wobei die aminogruppenhaltigen q Einheiten innerhalb des Organopolysiloxanes statistisch verteilt sein können, mit der Maßgabe, daß der Stickstoffgehalt dieser Komponente (1.2) 0,1 bis 2,5 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung von Komponente (1.2) beträgt, und Verbindungen der Formel
 (1.3)

55

60

65

DE 196 52 524 A 1



- 10 worin R₇ Wasserstoff oder einen aliphatischen, geradkettigen, verzweigten oder cyclischen Alkyrest mit C₁ bis C₆, X einen aliphatischen, geradkettigen, verzweigten oder cyclischen Alkyrest mit C₁ bis C₆ bedeuten, mit den Komponenten (2), (3), (6) und gegebenenfalls (4) zusammengibt, bei Temperaturen von 10–50°C mischt und die sich bildenden, milchig trüben bis wässrigen Emulsionen gegebenenfalls mit der Komponente (5) auf schwach saure pH-Werte einstellt.
- 15 4. Verwendung der Emulsionen gemäß Anspruch 1 oder 2 bei der Veredelung textiler Substrate in wässrigen Bädern und Anwendungsflotten, gegebenenfalls zusammen mit herkömmlichen aminofunktionell modifizierten Organopolysiloxanemulsionen.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

(12) Offenlegungsschrift
(11) DE 3705121 A1

(51) Int. Cl. 4:
C08G 77/38
C 08 G 77/26
// A61K 7/11

(71) Anmelder:
Th. Goldschmidt AG, 4300 Essen, DE

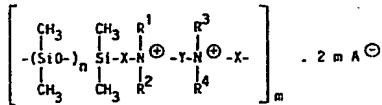
(72) Erfinder:
Schaefer, Dietmar, Dr.; Krakenberg, Manfred, 4300
Essen, DE

DE 3705121 A1

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

(54) Polyquaternäre Polysiloxan-Polymeren, deren Herstellung und Verwendung in kosmetischen Zubereitungen

Polyquaternäre Polysiloxan-Polymeren, die im wesentlichen aus sich wiederholenden Einheiten



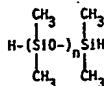
bestehen, wobei

X ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen ist, der eine Hydroxylgruppe aufweist und der durch ein Sauerstoffatom unterbrochen sein kann, Y ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit mindestens 2 Kohlenstoffatomen ist, der eine Hydroxylgruppe aufweisen und der durch ein Sauerstoff- oder Stickstoffatom unterbrochen sein kann, R¹, R², R³, R⁴ gleich oder verschieden sind und Alkylreste mit mindestens 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Benzylreste sind oder jeweils die Reste R¹ und R³ oder R² und R⁴ Bestandteile eines verbrückenden Alkylenrestes sein können, A[⊖] anorganisches oder organisches Anion,

n = 5 bis 200,

m = ganze Zahl ≥ 1 .

Die Verbindungen können dadurch hergestellt werden, daß man an α,ω -Wasserstoffpolysiloxane der Formel



Epoxide, welche endständig eine olefinische Bindung aufweisen, anlagert und das erhaltene Reaktionsprodukt mit einem Diamin der allgemeinen Formel

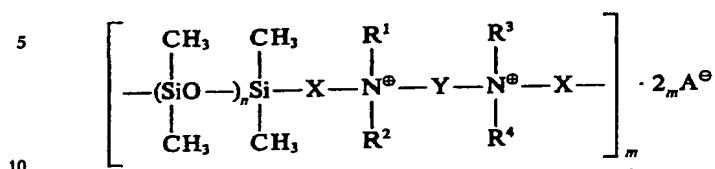


umsetzt. Die Polymeren können in kosmetischen Zubereitungen, insbesondere in Haarkosmetika, verwendet werden. Sie bewirken eine verbesserte Naß- und Trockenkämmbarkeit, verbesserten Glanz sowie verringerte elektrostatische Aufladung der behandelten Haare.

DE 3705121 A1

Patentansprüche

1. Polyquaternäre Polysiloxan-Polymeren, die im wesentlichen aus sich wiederholenden Einheiten



bestehen, wobei

X ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen ist, der eine Hydroxylgruppe aufweist und der durch ein Sauerstoffatom unterbrochen sein kann,

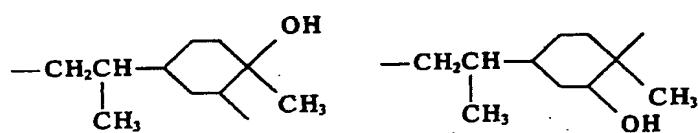
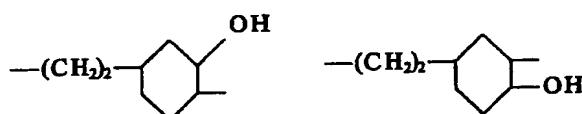
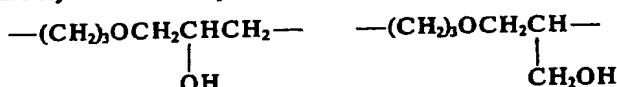
15 Y ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit mindestens 2 Kohlenstoffatomen ist, der eine Hydroxylgruppe aufweisen und der durch ein Sauerstoff- oder Stickstoffatom unterbrochen sein kann,

R¹, R², R³, R⁴ gleich oder verschieden sind und Alkylreste mit mindestens 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder 20 Benzylreste sind oder jeweils die Reste R¹ und R³ oder R² und R⁴ Bestandteile eines verbrückenden Alkylenrestes sein können,A[⊖] anorganisches oder organisches Anion,

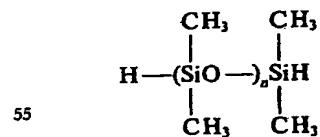
n = 5 bis 200,

m = ganze Zahl ≥ 1.

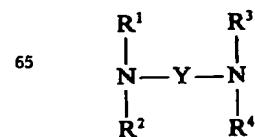
25 2. Polymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß X ein Rest der Gruppe



ist.

45 3. Polymere nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Y ein Rest $-(\text{CH}_2)_0-$ ist, wobei 0 = 2 bis 6 ist.4. Polymere nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß R¹, R², R³ und R⁴ Methylreste sind.5. Verfahren zur Herstellung der Polymeren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man zunächst α,ω -Wasserstoffpolysiloxane der allgemeinen Formel

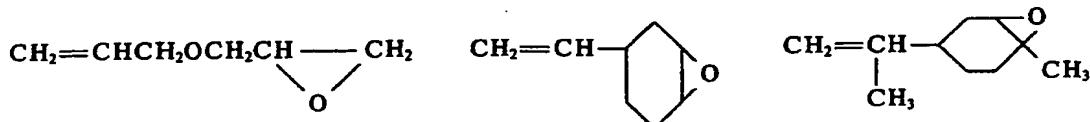
mit, bezogen auf SiH-Gruppen, äquimolaren Mengen eines Epoxides, welches endständig eine olefinische Bindung hat, wobei das Epoxid mindestens 4 Kohlenstoffatome aufweist und zusätzlich eine nichtcyclische Ethergruppe enthalten kann, in Gegenwart eines Hydrosilylierungskatalysators bei Temperaturen von 50 bis 150°C in an sich bekannter Weise umgesetzt und das so erhaltene Reaktionsprodukt mit einem diertiären Diamin der allgemeinen Formel



OS 37 05 121

in Gegenwart von 2 Moläquivalenten Säure HA, bezogen auf Diamin, bei Temperaturen von 40 bis 120°C in solchen Mengen umsetzt, daß jeder Epoxidgruppe eine tertiäre Aminogruppe entspricht.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die α,ω -Wasserstoffpolysiloxane mit einem Epoxid aus der Gruppe



umsetzt.

7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man das in der ersten Stufe erhaltene Epoxidgruppen aufweisende Polysiloxan mit Aminen der Formel



wobei $0 = 2$ bis 6 ist, umsetzt.

8. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung des in der ersten Stufe erhaltenen Epoxidgruppen aufweisenden Polysiloxans mit dem ditertiären Diamin in wäßriger oder wäßrig-alkoholischer Lösung durchführt.

9. Verwendung der Verbindungen der Ansprüche 1 bis 4 in kosmetischen Zubereitungen, insbesondere in Zubereitungen zur Pflege der Haare.

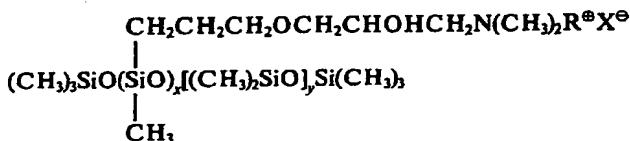
Beschreibung

25

Die Erfindung betrifft neuartige polyquaternäre Polysiloxan-Polymeren und Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen. Sie betrifft ferner die Verwendung dieser Polymeren in kosmetischen Zubereitungen.

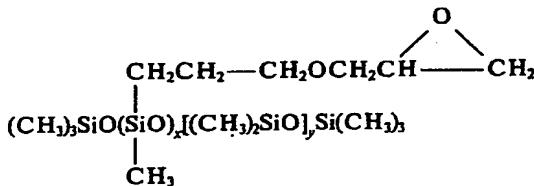
Es ist bekannt, Organopolysiloxane zur Herstellung von Haarpflegemitteln zu verwenden. In "Chemie und Technologie der Silicone" von Walter Noll, Verlag Chemie, 2. Auflage, 1968, Seite 536, heißt es allerdings, daß die Aufgabe, die Frisur unabhängig von Feuchtigkeitseinflüssen zu erhalten, mit normalen Polydimethylsiloxanen nicht zu lösen sei. Das Silicon müsse vielmehr mit Hilfe von funktionellen Gruppierungen auf dem Haar fixiert werden.

Aus der DE-AS 14 93 384 sind Organosiloxanverbindungen oder -verbindungsgemische der Formel

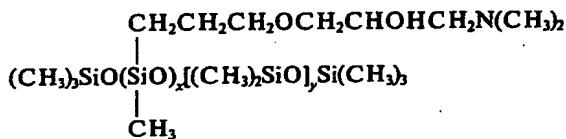


in der R für Wasserstoff oder CH_3 und X für Halogen steht und $x = 1$ bis 10 und $y = 0$ bis 8,5 sind, wobei $y : x$ nicht größer als 8,5 : 1 ist, bekannt.

Diese Organosiloxane mit quaternären Ammoniumgruppen können dadurch hergestellt werden, daß man ein Epoxydiloxan der Formel



auf an sich bekannte Weise mit Dimethylamin umsetzt und das erhaltene Dimethylaminoorganosiloxan der Formel



in an sich bekannter Weise mit einem Halogenwasserstoff oder mit einem Methylhalogenid in die quaternäre Ammoniumverbindung der vorgenannten Formel überführt.

Die vorgenannten Organopolysiloxane mit quaternären Ammoniumgruppen können entsprechend der US-PS 41 85 087 für Haarpflegemittel verwendet werden. Dort ist ausgeführt, daß zwar einfache wäßrige Haarwaschmittel das Haar von Schmutz befreien und einen Überschuß an Fett entfernen könnten. Bei den meisten

Haarwaschmitteln würde jedoch die Entfettung des Haares so gründlich vorgenommen, daß eine Schädigung des Haares zu beobachten sei. Die Haare würden sich nach der Wäsche elektrostatisch aufladen und deshalb schlecht kämmbar sein.

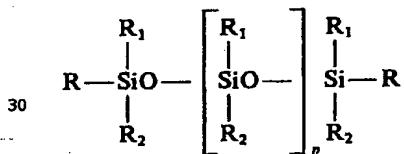
Der Zusatz von Lanolinderivaten, Glykol, Fettsäureestern oder Proteinen verbessere zwar die Handhabbarkeit des Haares nach dem Waschen, beeinträchtige aber gleichzeitig die Schaumbildung. Die Haare würden etwa klebrig und fühlten sich unnatürlich an.

Die vorbeschriebenen Organopolysiloxane mit quaternären Ammoniumgruppen sollen nach den Angaben der US-PS 41 85 087 diese Nachteile beseitigen und die Kämmbarkeit der gewaschenen Haare, den Halt der Frisur, den Glanz der Haare verbessern.

Für die Herstellung der in der DE-AS 14 93 384 beschriebenen Verbindungen geht man von den entsprechenden Methylwasserstoffpolysiloxanen aus. Diese sind im allgemeinen äquilibrierte Gemische, d. h. Siloxangemische, bei denen die Anzahl der Methylwasserstoffsiloxy- und Dimethylsiloxyeinheiten einer statistischen Verteilung entsprechen. Bei Siloxanen mit niedrigem Wert von x sind deshalb stets nicht zu vernachlässigende Anteile an solchen Siloxanen vorhanden, bei denen $x=0$ ist. Im Verfahrensendprodukt ist deshalb ein Anteil an unmodifizierten Siliconölen nicht zu vermeiden. Dieser Anteil trägt jedoch nicht zur Verbesserung der Kämmbarkeit des Haares, der Frisur und des Glanzes des Haares bei.

Ein weiterer Nachteil der in der DE-AS 14 93 384 beschriebenen Verbindungen besteht ferner darin, daß die Dimethylsiloxyketten stets durch Methylsiloxygruppen unterbrochen werden, welche seitenständig quaternäre Stickstoffgruppen aufweisen. Der typische Siloxancharakter, der zur Verbesserung der Eigenschaften des Haares erwünscht ist, beruht aber gerade auf der Anwesenheit von Dimethylsiloxyketten. Die Kämmbarkeit und der Glanz des Haares sind deshalb nicht optimal gewährleistet.

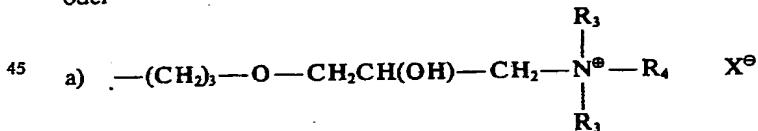
Eine ähnliche Lehre ergibt sich aus der EU-PS 00 17 121 (entsprechend DE-OS 29 12 485). Auch hier sind Organopolysiloxane mit quaternären Ammoniumgruppen in Haarwasch- und Haarbehandlungsmitteln zur Verbesserung der frisiertechnischen Eigenschaften der Haare beschrieben. Die Verbindungen entsprechen dabei der allgemeinen Formel



in der R_1 und R_2 einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder einen Arylrest, p die Zahlen 0 bis 50 und R die Reste



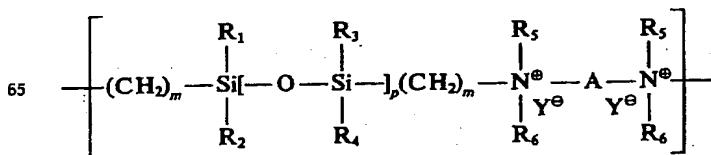
oder



darstellen, wobei R_3 einen Alkyl- oder Hydroxy-alkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, R_4 einen Rest gleich R_3 oder Aryl- CH_2- oder den Allylrest, R_5 Wasserstoff oder den Methylrest, X^{\ominus} die Anionen Cl^{\ominus} , Br^{\ominus} , J^{\ominus} , $\text{CH}_3\text{SO}_4^{\ominus}$ oder $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4^{\ominus}$ und m die Zahlen 2 bis 10, n die Zahlen 2 bis 4 bedeuten.

Ein Nachteil dieser Verbindungen besteht darin, daß sie bei kleinen Werten von p , also relativ niedrigen Molekulargewichten, leicht ausgewaschen werden können, da der organische Charakter der Verbindungen überwiegt und ihre Substantivität gering ist. Bei hohen Molekulargewichten überwiegen zunehmend die Eigenschaften der Dimethylsiloxyeinheiten, während der Einfluß der quaternären Ammoniumgruppen abnimmt. Im Hinblick auf die gewünschten anwendungstechnischen Eigenschaften ist man deshalb gezwungen, einen relativ engen Molekulargewichtsbereich einzuhalten, um eine Ausgewogenheit der gewünschten Eigenschaften zu gewährleisten.

Aus der DE-OS 33 40 708 sind polyquaternäre Polysiloxan-Polymeren bekannt, die im wesentlichen aus den folgenden, wiederkehrenden Einheiten der allgemeinen Formel bestehen:



worin

A eine α,ω -Bis-alkylpolysiloxangruppe oder eine lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffkette, die bis zu 6 aufeinanderfolgende Kohlenstoffatome enthält und die eine oder mehrere Hydroxygruppe(n) aufweisen und durch ein oder mehrere Sauerstoffatom(e) und/oder durch einen oder mehrere aromatische Ring(e) unterbrochen sein kann, bedeutet;

R₁, R₂, R₃ und R₄, die gleich oder verschieden sein können, einen C₁₋₆-Alkylrest oder ienen Phenylrest bedeuten;

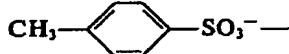
R₅ einen Methyl-, Ethyl- oder Hydroxyethylrest bedeutet;

R₆ einen C₁₋₁₈-Alkylrest oder einen bivalenten —CH₂-Rest bedeutet, wobei im letzteren Fall die beiden Reste R₆ miteinander verbunden sind und zusammen mit den beiden Stickstoffatomen und dem Rest A, der eine —CH₂—CH₂-Gruppe bedeutet, eine bivalente Piperazinogruppe bilden;

oder wobei die Reste R₅ und R₆ jeweils eine —CH₂-Gruppe bedeuten und zusammen mit den beiden Stickstoffatomen und dem Rest A, der eine CH₂—CH₂-Gruppe darstellt, einen bivalenten Triethylendiamino-Rest bilden;

oder wobei die Reste R₅ und R₆ miteinander verbunden sind und zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Heterocyclus, z. B. einen Piperidino-, Morpholino- oder Pyrrolidino-Cyclus, bilden;

Y- ein Cl⁻, Br⁻, CH₃SO₃⁻ oder



Anion bedeutet;

m eine ganze Zahl von 1 bis 6 bedeutet; und

p eine ganze Zahl oder Dezimalzahl von 1 bis 50 bedeutet.

Polyquaternäre Polysiloxan-Polymeren dieses Typs weisen die oben beschriebenen Nachteile der Verbindungen gemäß DE-OS 29 12 485 nicht auf. Der praktischen Verwendung dieser Verbindungen steht jedoch deren aufwendiges Herstellverfahren entgegen. Die Verbindungen sind in wirtschaftlich nicht vertretbaren Ausbeuten von ≤ 60% der Theorie herstellbar.

Schließlich sei noch auf die veröffentlichte europäische Patentanmeldung 00 95 238 verwiesen, die eine Zusammensetzung betrifft, die im wesentlichen aus folgenden Bestandteilen besteht:

A) einem Siloxan der allgemeinen Formel



wobei R nur aufgabenhaft als eine funktionelle Gruppe angegeben ist, welche die Haftung am Haar bewirkt, z. B. eine Amino-, Carbonsäure- oder quaternäre Ammoniumgruppe. X ist ein Wasserstoffrest oder eine Phenyl-, Hydroxyl- oder gesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, a hat einen Wert von 0 bis 3, b hat einen Wert von 0 bis 1 und n+m hat einen Wert von 1 bis 1999, wobei n einen Wert von 0 bis 2000 und m einen Wert von 1 bis 2000 hat,

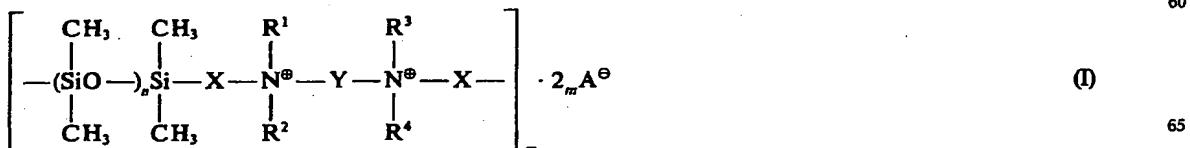
B) einem Tensid,

C) einem Zusatz zur Verbesserung der Gefrier/Auftau-Stabilität und

D) Wasser.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, polyquaternäre Polysiloxan-Polymeren zu finden, welche sich mit wesentlich höheren Ausbeuten, als es nach dem Stand der Technik möglich ist, herstellen lassen und darüber hinaus das gewünschte Eigenschaftsprofil aufweisen, welches durch die Kombination folgender Eigenschaften gegeben ist: gute Kämmbarkeit der behandelten Haare, ansprechender Glanz der Haare, erhöhte Substantivität und hierdurch bedingt verminderte Auswaschbarkeit der Verbindungen auf der Oberfläche der Haare, hohe antistatische Wirksamkeit der Verbindungen, gute physiologische Verträglichkeit der Verbindungen gegenüber den Haaren sowie dem Haarboden.

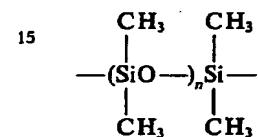
Überraschenderweise wurde gefunden, daß diese Eigenschaften bei polyquaternären Polysiloxan-Polymeren zu finden sind, die im wesentlichen aus sich wiederholenden Einheiten



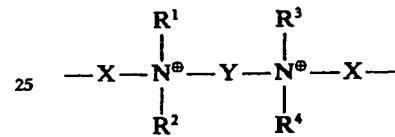
bestehen, wobei

- X ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen ist, der eine Hydroxylgruppe aufweist und der durch ein Sauerstoffatom unterbrochen sein kann,
 Y ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit mindestens 2 Kohlenstoffatomen ist, der eine Hydroxylgruppe aufweisen und der durch ein Sauerstoff- oder Stickstoffatom unterbrochen sein kann,
 5 R¹, R², R³, R⁴ gleich oder verschieden sind und Alkylreste mit mindestens 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Benzylreste sind oder jeweils die Reste R¹ und R³ oder R² und R⁴ Bestandteile eines verbrückenden Alkylenrestes sein können,
 A[⊖] anorganisches oder organisches Anion,
 10 n = 5 bis 200,
 m = ganze Zahl ≥ 1 .

Die Polymeren entsprechen in ihrem Aufbau dem Typ AB, wobei der Block A durch die Formel



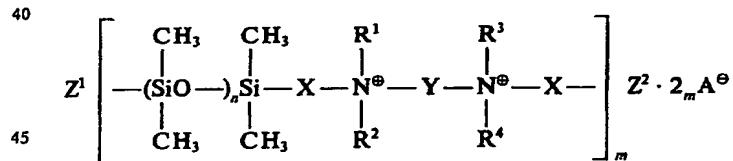
20 und der Block B durch die Formel



wiedergegeben wird.

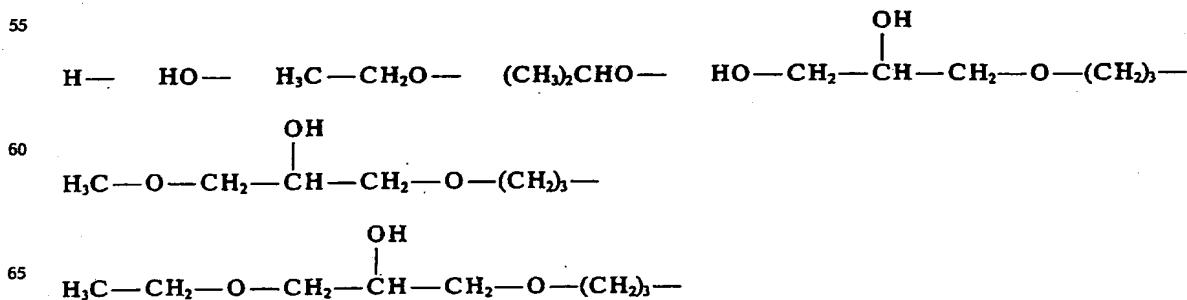
30 Ein besonderer Vorteil dieses polymeren Typus besteht darin, daß bei gegebenem Verhältnis der Blöcke A und B das Molekulargewicht praktisch beliebig eingestellt werden kann, ohne daß sich das Verhältnis der Dimethylsiloxeinheiten zu der Anzahl der Einheiten mit quaternären Stickstoffatomen verändert. Dies ist deshalb von Bedeutung, da eine Reihe von anwendungstechnischen Eigenschaften, wie die Viskosität der Lösungen der Polymeren, deren Pflegeeigenschaften für das Haar und weitere Eigenschaften, von dem Molekulargewicht abhängig sind und gerade in der Kosmetik Produkte mit höheren Molekulargewichten besonders erwünscht sind.

In der allgemeinen Formel I sind keine Endgruppen angegeben. Liegen die Polymeren in cyclischer Form vor, fehlen diese Gruppen. Falls die Polymeren jedoch lineare Struktur aufweisen, ergeben sich die Endgruppen aus dem Herstellungsverfahren. Lineare Polymere können durch die allgemeine Formel

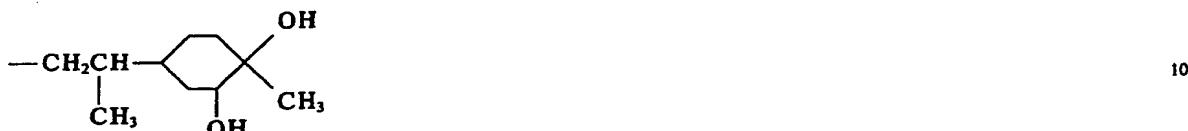
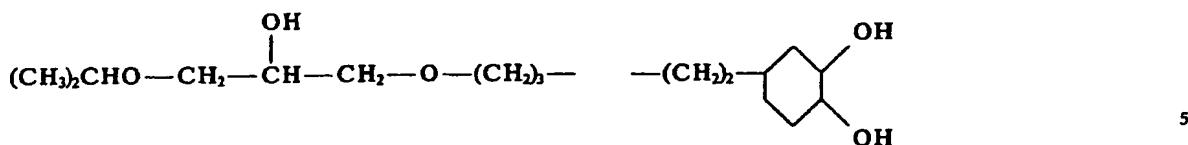


wiedergegeben werden.

50 Z¹ kann dabei H, OH oder ein Alkoxyrest sein.
 Z¹ kann auch die Bedeutung eines Kohlenwasserstoffrestes mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen haben, der eine oder mehrere Hydroxylgruppe(n) aufweist und durch ein oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochen sein kann. Beispiele von Endgruppen Z¹ sind



OS 37 05 121



Z^2 kann die Gruppe

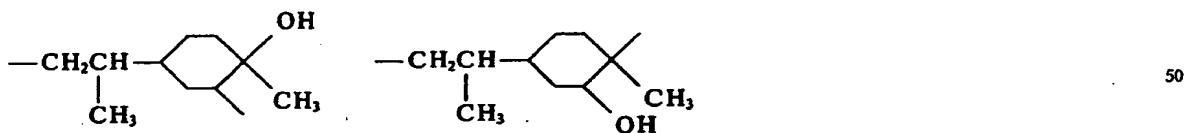
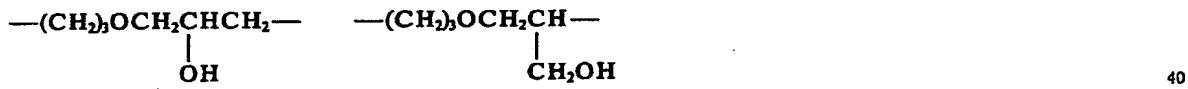


oder die Gruppe

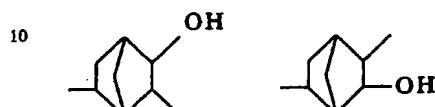


bedeuten.

In der Formel I ist X ein zweiwertiger Kohlenwasserdstoffrest mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen, der eine Hydroxylgruppe aufweist und der durch ein Sauerstoffatom unterbrochen sein kann. Vorzugsweise weist der zweiwertige Kohlenwasserstoffrest 4 bis 10 Kohlenstoffatome auf. Besonders bevorzugt sind die folgende Reste

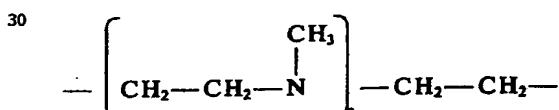
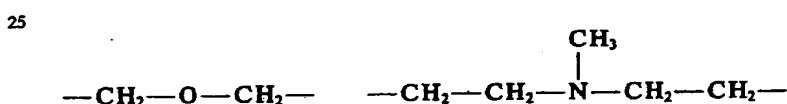
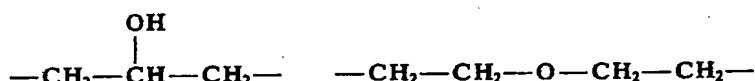


Beispiele weiterer Reste X sind

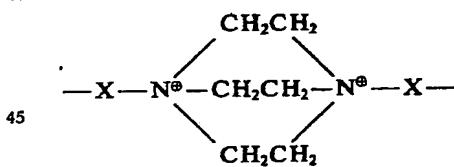


15 Y ist ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit mindestens 2 Kohlenstoffatomen, der eine Hydroxylgruppe aufweisen und der durch ein Sauerstoff- oder Stickstoffatom unterbrochen sein kann. Bevorzugt sind zweiwertige Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere Reste der Formel $-(CH_2)_n-$, wobei $n=2$ bis 6 ist.

20 Weitere Beispiele geeigneter Reste Y sind



Die Reste R¹, R², R³ und R⁴ können gleich oder verschieden sein und die Bedeutung von Alkylresten mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder die von Benzylresten haben. Die Reste R¹ und R³ sowie die Reste R² und R⁴ können Bestandteil eines verbrückenden Alkylenrestes sein. Der Polymerblock B kann dabei folgende Struktur annehmen:



Vorzugsweise sind die Reste R¹, R², R³ und R⁴ Methylreste.

50 A⁻ ist ein beliebiges anorganisches oder organisches Anion. Bei Verwendung der erfundungsgemäßen neuen Polymeren als Bestandteil von Haarpflegemitteln ist darauf zu achten, daß das Anion von einer physiologisch verträglichen Säure herrührt. Beispiele geeigneter Anionen sind Acetationen, Chloridionen, Bromidionen, Hydrogensulfationen, Sulfationen.

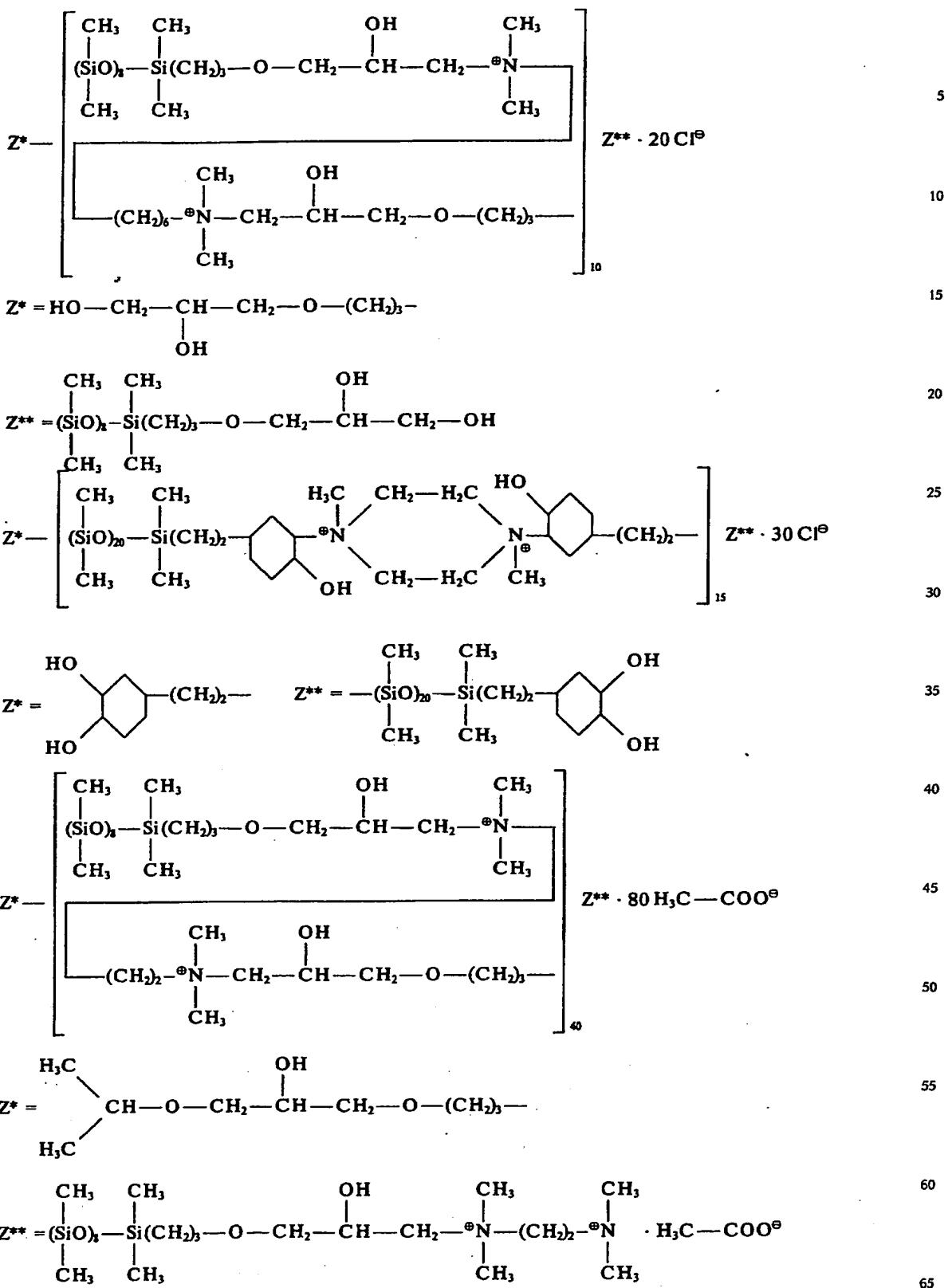
⁵⁵ n definiert die Anzahl der Dimethylsiloxyeinheiten im Block A und ist eine Zahl von 5 bis 200. Da es sich bei der angegebenen Formel I um eine allgemeine Formel handelt, stellen diese Zahlenwerte Mittelwerte dar.

55 der angegebenen Formel m eine angegebene Anzahl von n ist, dann
 m definiert die Anzahl der Polymerblöcke AB und ist gleich oder größer 1.
Beispiele erfundungsgemäßer Polymerer sind

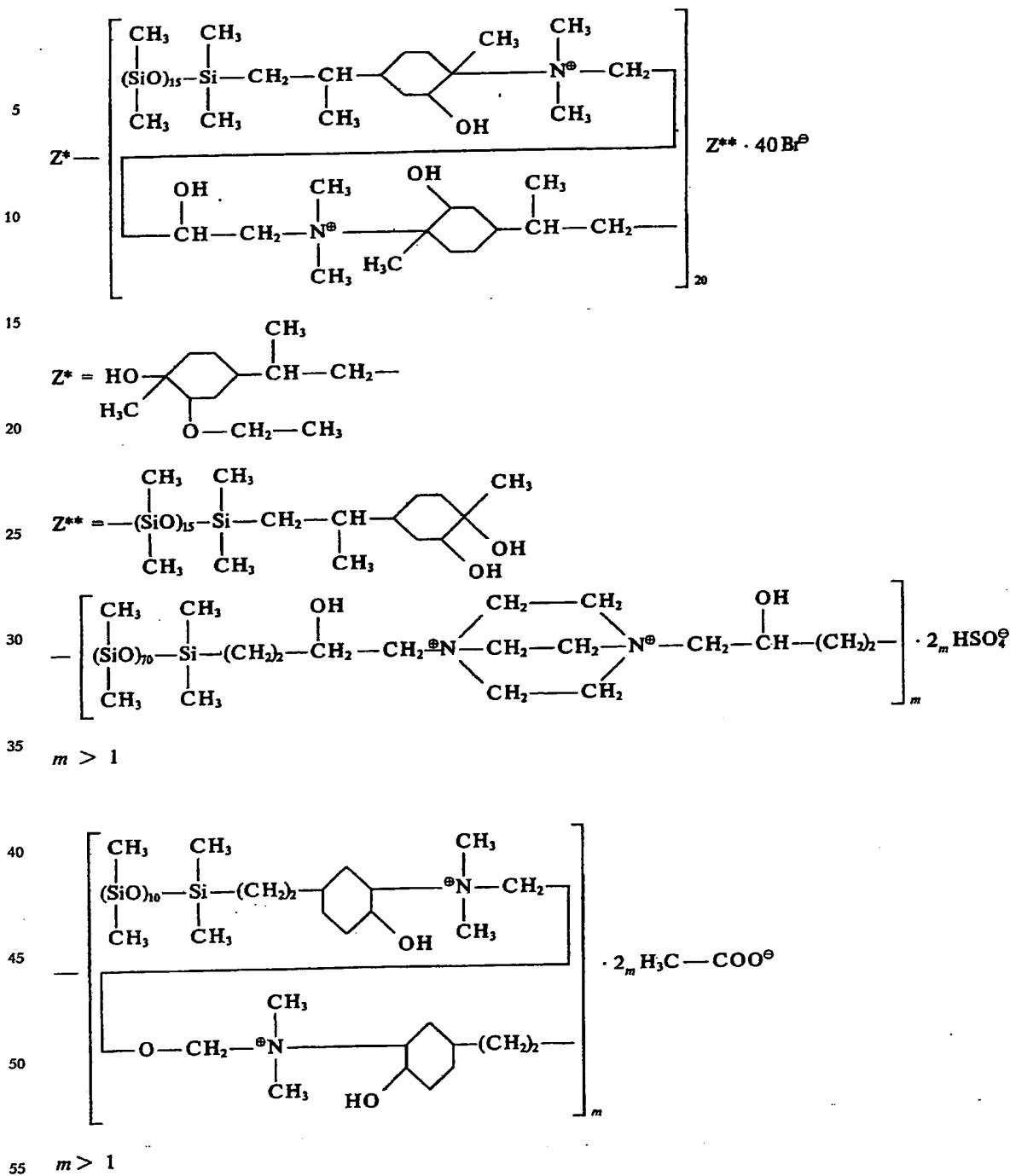
60

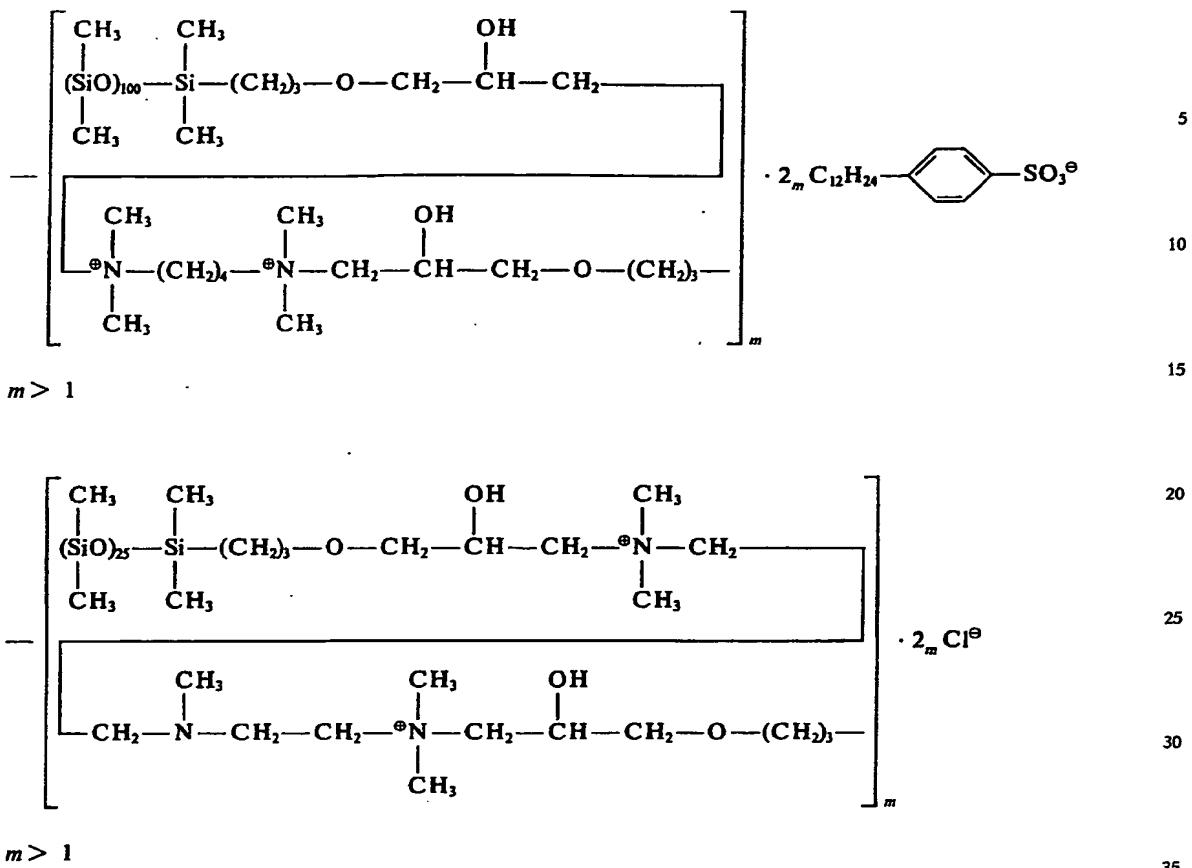
65

OS 37 05 121



OS 37 05 121





Die erfindungsgemäßen Produkte sind viskose bis hochviskose, ölige bis pastenartige, farblose bis schwach gelb oder rötlich gefärbte Produkte. Die Löslichkeit der erfindungsgemäßen Polymeren wird durch das Verhältnis der Dimethylsiloxyeinheiten und der Zahl der quaternären Ammoniumgruppen und durch das Molekulargewicht der Verbindungen bestimmt.

Für die Anwendung in der Kosmetik, speziell in Haarpflegemitteln, sind im allgemeinen Produkte bevorzugt, die in Wasser oder in wassermischbaren Hilfslösungsmitteln, wie ein- oder mehrwertigen Alkoholen, löslich sind.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung besteht in der Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen. Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man zunächst α,ω -Wasserstoffpolysiloxane der allgemeinen Formel



mit, bezogen auf SiH-Gruppen, äquimolaren Mengen eines Epoxides, welches endständig eine olefinische Bindung hat, wobei das Epoxid mindestens 4 Kohlenstoffatome aufweist und zusätzlich eine nichtcyclische Ethergruppe enthalten kann, in Gegenwart eines Hydrosilylierungskatalysators bei Temperaturen von 50 bis 150°C in an sich bekannter Weise umsetzt und das so erhaltene Reaktionsprodukt mit einem dritten Diamin der allgemeinen Formel

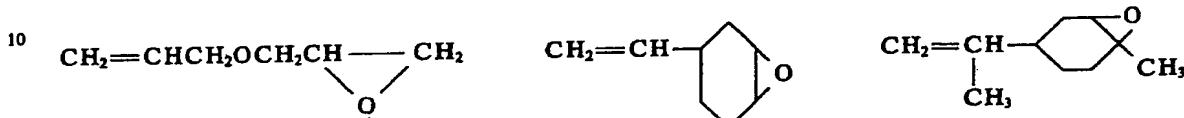


in Gegenwart von 2 Moläquivalenten Säure HA, bezogen auf Diamin, bei Temperaturen von 40 bis 120°C in solchen Mengen umgesetzt, daß jeder Epoxidgruppe eine tertiäre Amingruppe entspricht.

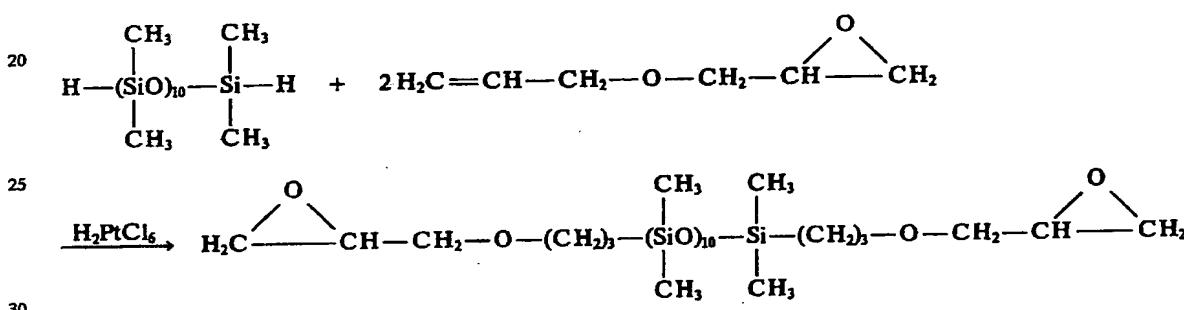
Das erfindungsgemäße Verfahren ist ein in an sich bekannter Weise ablaufendes Verfahren. Das Verfahren geht von Wasserstoffpolysiloxanen mit endständigen SiH-Gruppen aus, wobei die Anzahl der Dimethylsiloxy-

einheiten entsprechend dem gewünschten Endprodukt ausgewählt wird. An die endständigen SiH-Gruppen der Wasserstoffpolysiloxane werden nun äquimolare Mengen eines Epoxides angelagert, wobei das Epoxid endständig eine olefinische Doppelbindung aufweist, mindestens 4 Kohlenstoffatome hat und zusätzlich eine nichtcyclische Ethergruppe enthalten kann. Die Anlagerung der endständigen olefinisch ungesättigten Gruppe an die 5 SiH-Gruppe erfolgt in Gegenwart eines Hydrosilyierungskatalysators bei Temperaturen von 50 bis 150°C. Als Hydrosilyierungskatalysator können die hierfür bekannten Platinkatalysatoren, wie z. B. Hexachloroplatinsäure oder cis-Dichlorodiaminplatin, verwendet werden.

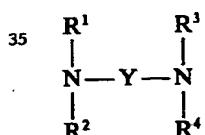
Vorzugsweise werden als Epoxide mit endständiger olefinischer Gruppe solche der Formel



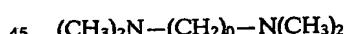
15 eingesetzt.
Dieser erste Reaktionsschritt wird durch folgende Gleichung verdeutlicht:



Das so erhaltene Reaktionsprodukt wird nun mit einem tertären Diamin der allgemeinen Formel



40 in Gegenwart von 2 Moläquivalenten der Säure HA, bezogen auf Diamin, bei Temperaturen von 40 bis 120°C in solchen Mengen umgesetzt, daß jeder Epoxidgruppe eine tertäre Amingruppe entspricht.
Vorzugsweise verwendet man als tertäre Diamine solche der Formel



wobei 0 = 2 bis 6 ist.

Die erste Stufe des zweistufigen Herstellungsverfahrens wird vorzugsweise ohne Verwendung eines Lösungsmittels durchgeführt. Die zweite Stufe der Umsetzung erfolgt vorzugsweise in wäßriger oder wäßrig-alkoholischer Lösung. Die maximale Umsetzungstemperatur der Reaktion der zweiten Stufe ergibt sich deshalb im allgemeinen aus der Rückflußtemperatur des verwendeten Lösungsmittels. Sie soll jedoch 120°C nicht überschreiten.

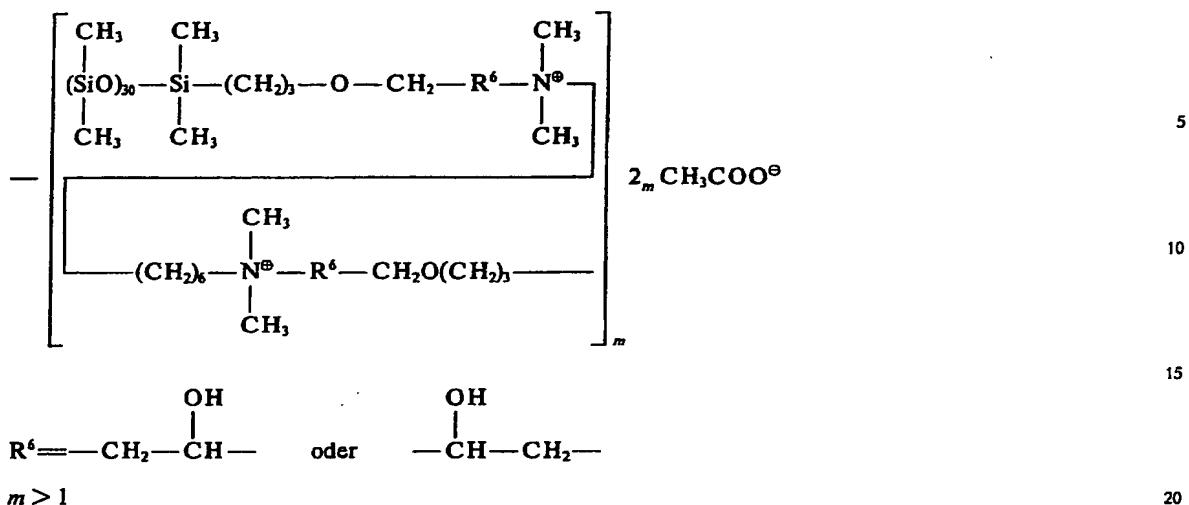
Die Ausbeuten bei dem erfindungsgemäßen Verfahren betragen im allgemeinen mindestens 90, meist jedoch 95% der Theorie und liegen zum Teil noch darüber.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung liegt in der Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen in der Kosmetik, insbesondere, wie eingangs ausgeführt, in der Verwendung der Verbindungen in Zubereitungen zur Pflege der Haare. Die erfindungsgemäßen Verbindungen weisen die geforderte Kombination der Eigenschaften, die eingangs aufgezählt worden sind, auf.

Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen und die Eigenschaften dieser Verbindungen sind in den folgenden Beispielen näher beschrieben.

Beispiel 1

Herstellung eines erfindungsgemäßen Polymeren der allgemeinen Formel

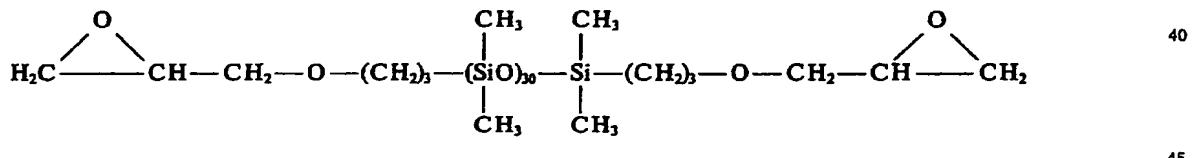


In einem 0,5-l-Vierhalskolben, versehen mit Rührer, Tropftrichter, Thermometer und Rückflußkühler, werden 30 g (0,26 Mol) Allylglycidether zusammen mit 0,022 g ($7,4 \times 10^{-5}$ Mol) $(\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_2$ unter Stickstoffatmosphäre auf 115°C erwärmt. Hierzu werden innerhalb 15 Minuten 228 g (0,1 Mol) eines α,ω -Wasserstoffsiloxans der allgemeinen Formel



getropft. Das Reaktionsgemisch wird weitere 3 Stunden bei 115°C gerührt, anschließend wird der überschüssige Allylglycidether bei 0,2 bar und 100°C abdestilliert.

Erhalten:
246 g (0,098 Mol; 98%) eines α,ω -Diepoxy siloxans der allgemeinen Formel



Zur weiteren Umsetzung werden in einem 1-l-Vierhalskolben, versehen mit Rührer, Tropftrichter, Thermometer und Rückflußkühler, 14,1 g (0,098 Mol) N,N,N',N'-Tetramethyl-1,4-butandiamin mit 40 g H₂O vorgelegt und bei 20°C mit 12 g (0,2 Mol) Essigsäure versetzt. Nach 30 Minuten wird auf 50°C erwärmt, das oben erhaltene α,ω -Diepoxy siloxan zugetropft und nach Zugabe von 100 ml Isopropanol auf Rückflußtemperatur erwärmt und 6 Stunden gerührt. Das Wasser/Isopropanol-Gemisch wird bei 100°C und 0,2 bar abdestilliert.

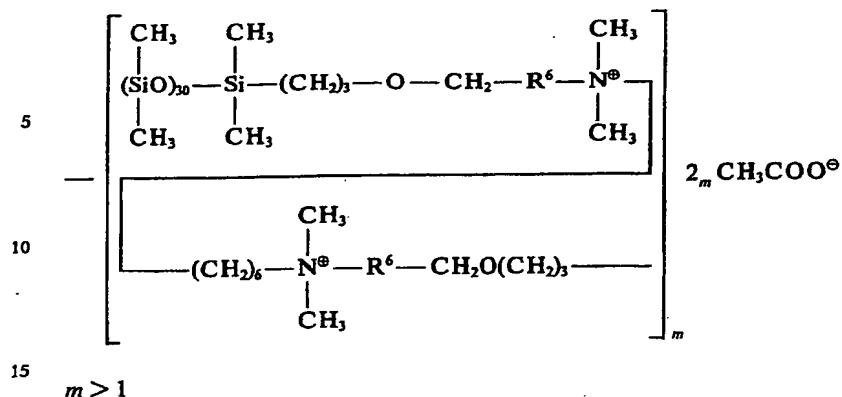
Erhalten:
268 g polyquaternäres Polysiloxan-Polymer; gelbes bis rötlich gefärbtes Produkt, bei Raumtemperatur kaum fließfähig;
quaternärer Stickstoff gef.: 0,9% theor.: 1,0%.

Beispiel 2

Herstellung eines Polymeren der allgemeinen Formel

60

65



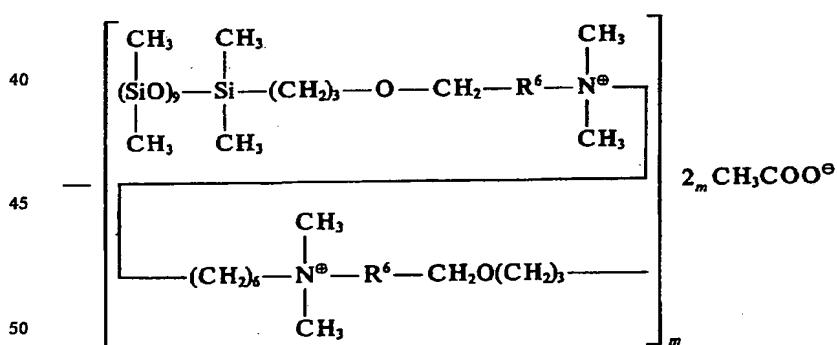
Durchführung wie in Beispiel 1 beschrieben mit N,N,N',N'-Tetramethyl-1,6-hexandiamin anstelle von
20 N,N,N',N'-Tetramethyl-1,4-butandiamin.

Ansatz:	
N,N,N',N'-Tetramethyl-1,6-hexandiamin:	16,8 g (0,098 Mol)
Essigsäure:	12 g (0,2 Mol)
25 α,ω -Diepoxy siloxan aus Beispiel 1:	245 g (0,098 Mol)
Wasser:	40 g
Isopropanol:	100g

Erhalten:
30 272 g polyquaternäres Polysiloxan-Polymer; gelbes bis rötlich gefärbtes Produkt, bei Raumtemperatur kaum fließfähig;
quaternärer Stickstoff gef.: 1,0% theror.: 1,0%.

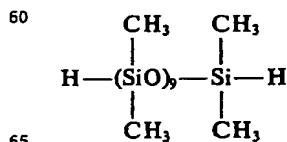
Beispiel 3

35 Herstellung eines Polymeren der allgemeinen Formel



$m > 1$

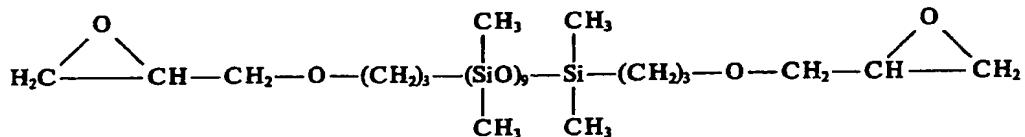
55 In einem 0,5-l-Vierhalskolben, versehen mit Rührer, Tropftrichter, Thermometer und Rückflußkühler, werden 57 g (0,5 Mol) Allylglycidether zusammen mit $0,022 \text{ g } (7,4 \times 10^{-5} \text{ Mol}) (\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_2$ unter Stickstoffatmosphäre auf 115°C erwärmt. Hierzu werden innerhalb 15 Minuten 145 g (0,2 Mol) eines α,ω -Wasserstoffsiloxans der allgemeinen Formel



getropft. Das Reaktionsgemisch wird weitere 3 Stunden bei 115°C gerührt, anschließend wird der überschüssige Allylglycidether bei 0,2 bar und 100°C abdestilliert.

OS 37 05 121

Erhalten:
182 g (0,19 Mol; 95%) eines α,ω -Diepoxy siloxans der allgemeinen Formel



Zur weiteren Umsetzung werden in einem 1-l-Vierhalskolben, versehen mit Rührer, Tropftrichter, Thermometer und Rückflußkühler, 32,7 g (0,19 Mol) N,N,N',N'-Tetramethyl-1,6-butandiamin mit 40 g H₂O vorgelegt und bei 20°C mit 24 g (0,4 Mol) Essigsäure versetzt. Nach 30 Minuten wird auf 50°C erwärmt, das oben erhaltene α,ω -Diepoxy siloxan zugetropft und nach Zugabe von 100 ml Isopropanol auf Rückflußtemperatur erwärmt und 5 Stunden geführt. Das Wasser/Isopropanol-Gemisch wird bei 100°C und 0,2 bar abdestilliert.

Erhalten:
236 g polyquaternäres Polysiloxan-Polymer; gelbes bis rötlich gefärbtes Produkt, bei Raumtemperatur kaum fließfähig;
quaternärer Stickstoff gef.: 2,2% theor.: 2,2%.

Beispiel 4

Herstellung und Überprüfung von Haarbehandlungsmitteln unter Verwendung der in den Beispielen 1 bis 3 hergestellten polyquaternären Polysiloxan-Polymeren (%-Angaben in Gew.-%).

Zusammensetzung:

Konditioniershampoo I

Konditioniershampoo II

A	Tego®-Betain L 7 ¹⁾	2 %	Tego®-Betain L 7 ¹⁾	3 %	30
A	ANTIL® 141 LIQUID ²⁾	3 %	ANTIL® 141 LIQUID ²⁾	3 %	35
B	Polyquat aus Beisp. 1	2 %	Polyquat aus Beisp. 2	2 %	
B	1,2-Propylenglykol	4 %	1,2-Propylenglykol	4 %	40
C	Natriumlaurylethersulfat	10 %	Triethanolaminlaurylsulfat	12 %	
E	Natriumchlorid	3,5%	—		45
D	Wasser	75,5%	Wasser	76 %	

Zur Herstellung werden die Bestandteile in der aufgeführten Reihenfolge (A → E) zusammengegeben. Jede Mischung muß vor Zugabe weiterer Komponenten klar gelöst sein

Cremespülung

A	TEGINACID® X ³⁾	6 %		55
A	Cetylalkohol	0,5%		60
B	Polyquat aus Beisp. 3	2 %		
B	Wasser	91,5%		65

OS 37 05 121

Zur Herstellung werden A und B zusammengegeben, homogenisiert und unter Röhren abgekühlt.

- 1) Tego®-Betain L 7 = Cocamidopropyl-Betain (1-alkylamino-3-dimethylammonium- propan-3-carboxymethyl-betain)
- 5 2) ANTIL® 141 LIQUID ist ein flüssiges Verdickungsmittel auf der Basis eines nichtionogenen Fettsäure-polyal-kylenglykolesters
- 3) TEGINACID® X ist ein O/W-Emulgator auf der Basis einer Mischung von Glycerinmono/distearaten mit Polyglykolfettalkoholethern
- 10 In der praktischen Anwendung beim halbseitigen Vergleichstest auf menschlichem Haar ergibt sich gegenüber Shampooformulierungen bzw. Cremespülungen mit polyquaternären Siloxanen aus dem Stand der Technik sowie gegenüber Konditionershampoos und Cremespülungen des Marktes auf Basis rein organischer Polyquats eine verbesserte Naß- und Trockenkämmbarkeit, besserer Glanz sowie verringerte elektrostatische Aufladung der behandelten Haare.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.